(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
29 juin 2023 (29.06.2023)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2023/117844 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07D 303/23 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2022/086556

(22) Date de dépôt international :
19 décembre 2022 (19.12.2022)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
FR2114414 23 décembre 2021 (23.12.2021) FR

(71) Déposant : **COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN** [FR/FR] ; 23 Place des Carmes-Dechaux, 63000 CLERMONT-FERRAND (FR).

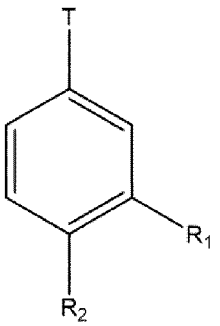
(72) Inventeurs : **JEAN-BAPTISTE-DIT-DOMINIQUE, François** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, Place des Carmes-Déchaux -DCJ/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 09 (FR). **IVANOV, Sergey** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, Place des Carmes-Déchaux -DCJ/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 09 (FR). **NASY-BULLIN, Ruslan** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, Place des Carmes-Déchaux -DCJ/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 09 (FR).

(74) Mandataire : **BOCCHI, Brigitte** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, Place des Carmes-Déchaux -DCJ/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 09 (FR).

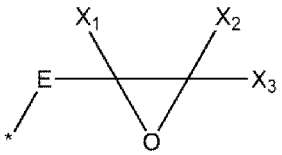
(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,

(54) **Title:** 1,3-DIPOLAR COMPOUND COMPRISING AN EPOXY GROUP AND ITS SYNTHESIS INTERMEDIATES

(54) **Titre :** COMPOSÉ 1,3-DIPOLAIRE COMPRENANT UN GROUPE ÉPOXY ET SES INTERMÉDIAIRES DE SYNTHÈSE



(I)



(II)

(57) **Abstract:** The invention relates to a compound of the following formula (I) and to a synthesis method thereof, wherein: - T represents a chemical group selected from the group consisting of -CHO, -CH=NOH and $-CN^{+}-O-$; - R_1 represents a chemical group selected from the group consisting of $-OCH_3$, $-OCH_2CH_3$ and $-OR_3$; - R_2 represents a chemical group selected from the group consisting of $-OCH_3$ and $-OR_3$; - with the proviso that R_1 or R_2 is $-OR_3$; - R_3 represents a chemical group of formula (II): • in which E represents a C1-C12 divalent hydrocarbon group optionally comprising one or more heteroatoms; • X_1, X_2, X_3, which may be identical or different, represent a hydrogen atom, a C1-C6 alkyl or a C6-C14 aryl; • the symbol * represents the attachment of the group of formula (II) to the oxygen atom.

(57) **Abrégé :** L'invention concerne un composé de formule (I) suivante et son procédé de synthèse:dans laquelle : - T représente un groupement chimique choisi dans le groupe constitué par -CHO, -CH=NOH et $-CN^{+}-O-$; - R_1 représente un groupement chimique choisi dans le groupe constitué par $-OCH_3$, $-OCH_2CH_3$ et $-OR_3$; - R_2 représente un groupement chimique choisi dans le groupe constitué par $-OCH_3$ et $-OR_3$; - à la condition que R_1 ou R_2 soit $-OR_3$; - R_3 représente un groupement chimique de formule (II) : • dans laquelle E représente un groupe hydrocarboné divalent en C1-C12 comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes; • X_1, X_2, X_3, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un alkyle en C1-C6 ou un aryle en C6-C14; • le symbole * représente le rattachement du groupement de formule (II) à l'atome d'oxygène.

WO 2023/117844 A1

[Suite sur la page suivante]

MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) **États désignés** *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

— *en noir et blanc ; la demande internationale telle que déposée était en couleur ou en échelle de gris et est disponible sur PATENTSCOPE pour téléchargement.*

Composé 1,3-dipolaire comprenant un groupe époxy et ses intermédiaires de synthèse

Le domaine de la présente invention est celui des agents de modification destinés à fonctionnaliser des polymères insaturés, c'est-à-dire des polymères porteurs de liaisons carbone-carbone insaturées dans leurs chaînes. Plus précisément, ces agents de modification sont des composés 1,3-dipolaires porteur d'un groupe époxy. L'invention concerne également un procédé de synthèse de ces composés et leurs intermédiaires de synthèse ; ainsi que l'utilisation de tels agents de modification.

La modification de la structure d'un polymère est particulièrement recherchée lorsque l'on souhaite mettre en présence un polymère et une charge renforçante pour former une composition. Cette modification peut permettre d'améliorer, par exemple, la dispersion de la charge renforçante dans une matrice polymérique et permettre ainsi l'obtention d'un matériau davantage homogène et in fine, d'améliorer les propriétés de la composition.

La modification de la structure des polymères peut notamment s'effectuer au moyen d'agents de fonctionnalisation (ou agents de modification), de couplage ou d'étoilage ou post-polymérisation notamment dans le but d'obtenir une bonne interaction entre le polymère ainsi modifié et la charge renforçante, qu'il s'agisse du noir de carbone ou d'une charge inorganique renforçante. De nombreux agents de fonctionnalisation ont été proposés pour améliorer cette interaction.

Par exemple, on connait du document WO2019/102128A1, comme agent de fonctionnalisation, un composé oxyde de nitrile aromatique comprenant un cycle époxy, le cycle époxy étant relié au cycle aromatique porteur de la fonction oxyde de nitrile par un groupe divalent $-OCH_2-$ en position méta par rapport à la fonction oxyde de nitrile ; le cycle aromatique portant la fonction oxyde de nitrile étant par ailleurs substitué également en position ortho-, méta- et para- par un méthyle. Cet agent de fonctionnalisation, l'oxyde 2,4,6-triméthyl-3-(oxiran-2-ylméthoxy)benzonitrile, une fois greffé sur un copolymère de styrène et de butadiène permet d'améliorer l'hystérèse d'une composition élastomérique contenant un tel copolymère modifié par rapport à une composition élastomérique comprenant un copolymère de styrène et butadiène non modifié.

Depuis que les économies de carburant et la nécessité de protéger l'environnement sont devenues une priorité, il s'est avéré nécessaire de produire des pneumatiques ayant une résistance au roulement aussi faible que possible, c'est-à-dire comprenant des compositions élastomériques ayant une hystérèse aussi faible que possible.

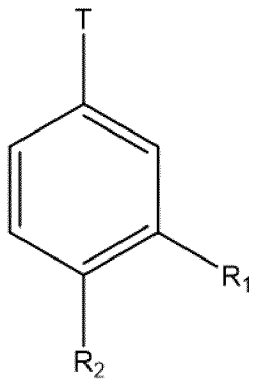
L'obtention d'une composition élastomérique présentant une hystérèse aussi faible que possible, tout en conservant un bon niveau de performances pour les autres propriétés, telles que le renforcement et la rigidité, est un défi permanent pour les manufacturiers de pneumatiques. En effet, il est connu qu'une diminution de l'hystérèse des compositions élastomériques s'accompagne d'une diminution de la rigidité à cuit. Or, une bande de roulement doit être suffisamment rigide pour assurer un bon niveau de comportement routier du pneumatique.

Il existe donc un besoin constant de disposer de nouveaux agents de fonctionnalisation permettant de modifier la structure de polymères, notamment d'élastomères diéniques, dans le but d'obtenir des compositions élastomériques ayant des propriétés d'hystérèse davantage améliorées par rapport aux compositions élastomériques de l'art antérieur sans que cette amélioration se fasse au détriment des propriétés de rigidité.

Un but de la présente invention est donc de proposer de nouveaux agents de modification de polymères qui, une fois greffés à ces polymères, permettent d'obtenir des compositions élastomériques présentant un compromis de performances, résistance au roulement / rigidité, amélioré.

Poursuivant ses recherches, le Demandeur a découvert de manière surprenante qu'un oxyde de nitrile aromatique porteur d'un cycle époxy en position para- ou méta- par rapport à la fonction oxyde de nitrile et ne possédant pas de substituant en position ortho- de cette fonction oxyde de nitrile, une fois greffé sur un polymère comportant des liaisons carbone-carbone insaturées, notamment un élastomère, permettait d'obtenir des compositions élastomériques présentant une amélioration du compromis résistance au roulement/rigidité. Avantageusement, ce nouvel agent de modification permet également d'améliorer les propriétés de renforcement de ces compositions.

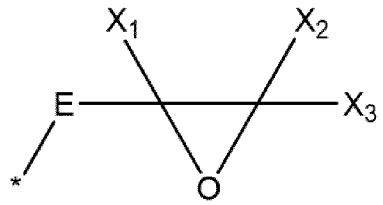
Ainsi, un premier objet de la présente invention concerne un composé de formule (I) suivante :



(I)

dans laquelle :

- T représente un groupement chimique choisi dans le groupe constitué par -CHO, -CH=NOH et $-CN^+-O^-$;
- R_1 représente un groupement chimique choisi dans le groupe constitué par $-OCH_3$, $-OCH_2CH_3$ et $-OR_3$;
- R_2 représente un groupement chimique choisi dans le groupe constitué par $-OCH_3$ et $-OR_3$;
- à la condition que R_1 ou R_2 soit $-OR_3$;
- R_3 représente un groupement chimique de formule (II)



(II)

  - dans laquelle E représente un groupe hydrocarboné divalent en C1-C12 comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ;
  - X_1, X_2, X_3, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un alkyle en C1-C6 ou un aryle en C6-C14 ;
  - le symbole * représente le rattachement du groupement de formule (II) à l'atome d'oxygène.

Préférentiellement, dans le composé de formule (I), le groupement T est -CHO.

Préférentiellement, dans le composé de formule (I), le groupement T est -CH=NOH.

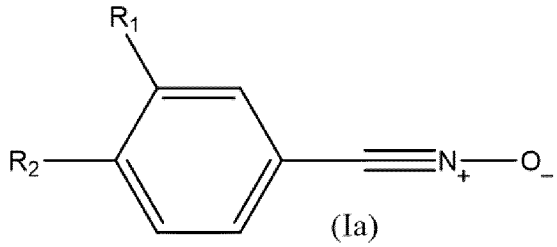
Préférentiellement, dans le composé de formule (I), le groupement T est $-CN^{+}-O^{-}$.

Préférentiellement, dans le composé de formule (I), le groupement E représente un alcanediyle en C1-C12, de préférence un alcanediyle en C1-C10, plus préférentiellement un alcanediyle en C1-C9, plus préférentiellement encore E est choisi dans le groupe constitué par le méthanediyle, l'éthanediyle et le propanediyle.

Préférentiellement, dans le composé de formule (I), X_1, X_2, X_3, identiques ou différents, sont choisis dans le groupe constitué par l'atome d'hydrogène, les alkyles en C1-C6 et le phényle.

Préférentiellement, dans le composé de formule (I), X_1, X_2, X_3, identiques, sont un atome d'hydrogène.

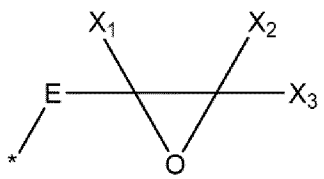
Avantageusement, un composé de formule (I) préféré est un composé de formule (Ia)



(Ia)

dans laquelle :

- R_1 représente un groupement chimique choisi dans le groupe constitué par $-OCH_3$, $-OCH_2CH_3$, et $-OR_3$;
- R_2 représente un groupement chimique choisi dans le groupe constitué par $-OCH_3$ et $-OR_3$;
- à la condition que R_1 ou R_2 soit $-OR_3$;
- R_3 représente un groupement chimique de formule (II)

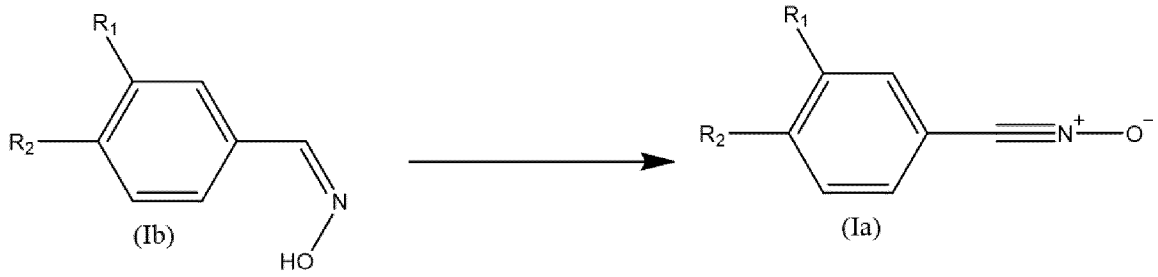


(II)

  - dans laquelle E représente un groupe hydrocarboné divalent en C1-C12 comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ;
  - X_1, X_2, X_3, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un alkyle en C1-C6 ou un aryle en C6-C14 ;

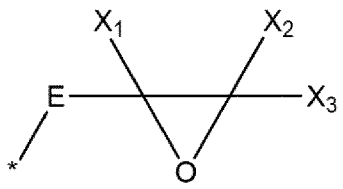
- le symbole * représente le rattachement du groupement de formule (II) à l'atome d'oxygène.

Un autre objet de la présente invention concerne un procédé de préparation d'un composé de formule (Ia), ledit procédé comprenant au moins une réaction d'un composé de formule (Ib) avec un agent oxydant en présence d'au moins un solvant organique SL1 selon le schéma réactionnel :



avec :

- R_1 représente un groupement chimique choisi dans le groupe constitué par -OCH_3, -OCH_2CH_3, et -OR_3 ;
- R_2 représente un groupement chimique choisi dans le groupe constitué par -OCH_3 et -OR_3 ;
- à la condition que R_1 ou R_2 soit -OR_3 ;
- R_3 représente un groupement chimique de formule (II)



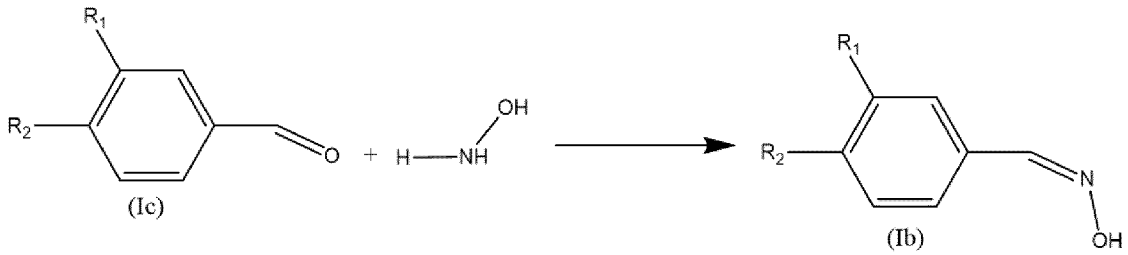
(II)

  - dans laquelle E représente un groupe hydrocarboné divalent en C1-C12 comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ;
  - X_1, X_2, X_3, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un alkyle en C1-C6 ou un aryle en C6-C14;
  - le symbole * représente le rattachement du groupement de formule (II) à l'atome d'oxygène.

Préférentiellement, ledit agent oxydant est choisi parmi l'hypochlorite de sodium, le N-bromosuccinimide en présence d'une base, le N-chlorosuccinimide en présence d'une base, et l'eau oxygénée en présence d'un catalyseur.

Préférentiellement, le solvant organique SL1 est choisi parmi les solvants chlorés et les solvants de type ester, éther et alcool.

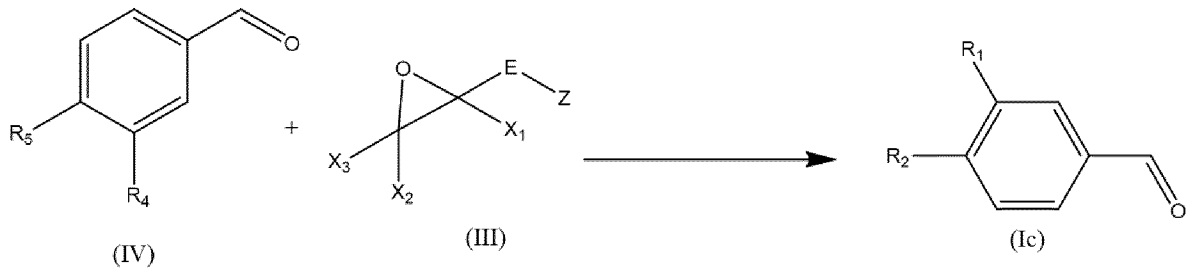
Préférentiellement, le procédé comprend en outre une étape de réaction d'un composé de formule (Ic) avec de l'hydroxylamine selon le schéma réactionnel suivant :



avec R_1 et R_2 tels que définis ci-dessus.

Préférentiellement, l'hydroxylamine est mise en contact avec le composé de formule (Ic) sous la forme d'un sel d'hydroxylamine en présence d'une base.

Préférentiellement, le procédé comprend en outre une étape de réaction d'un composé de formule (IV) avec un composé de formule (III) en présence d'au moins un agent de transfert de phase et à une température allant de 10°C à 120°C, préférentiellement 30°C à 100°C selon le schéma réactionnel suivant :



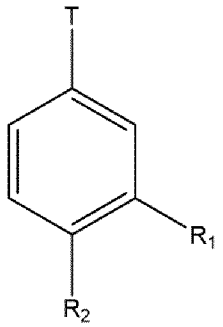
- avec pour le composé de formule (IV) :
  - R_4 représente un groupement chimique choisi dans le groupe constitué par $-OCH_3$, $-OCH_2CH_3$ et -OH ;
  - R_5 représente un groupement chimique choisi dans le groupe constitué par $-OCH_3$ et -OH ; et

- à la condition que R_4 ou R_5 soit -OH ;

- avec pour le composé de formule (III) :
  - E représente un groupe hydrocarboné divalent en C1-C12 comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ; et
  - X_1, X_2, X_3, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un alkyle en C1-C6 ou un aryle en C6-C14 ; et
  - Z représente un groupe nucléofuge ;
- avec pour le composé de formule (Ic) : R_1 et R_2 tels que définis ci-dessus.

Préférentiellement, l'agent de transfert de phase est parmi les sels de phosphonium, les sels d'ammonium et leurs mélanges.

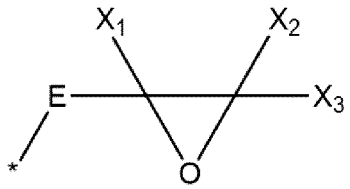
Comme mentionné ci-dessus, un premier objet de la présente invention concerne un composé de formule (I) suivante :



(I)

dans laquelle :

- T représente un groupement chimique choisi dans le groupe constitué par -CHO, -CH=NOH et $-CN^+-O^-$;
- R_1 représente un groupement chimique choisi dans le groupe constitué par $-OCH_3$, $-OCH_2CH_3$, et $-OR_3$;
- R_2 représente un groupement chimique choisi dans le groupe constitué par $-OCH_3$, et $-OR_3$;
- à la condition que R_1 ou R_2 soit $-OR_3$;
- R_3 représente un groupement chimique de formule (II)



(II)

- dans laquelle E représente un groupe hydrocarboné divalent en C1-C12 comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ;
- X_1, X_2, X_3, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un alkyle en C1-C6 ou un aryle en C6-C14 ;
- le symbole * représente le rattachement du groupement de formule (II) à l'atome d'oxygène.

L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière de la description et des exemples de réalisation qui suivent. Dans la présente, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des pourcentages (%) en masse.

D'autre part, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression « entre a et b » représente le domaine de valeurs allant de plus de a à moins de b (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par l'expression « de a à b » signifie le domaine de valeurs allant de a jusqu'à b (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b).

Les composés mentionnés dans la description peuvent être d'origine fossile ou biosourcés. Dans ce dernier cas, ils peuvent être, partiellement ou totalement, issus de la biomasse ou obtenus à partir de matières premières renouvelables issues de la biomasse. Evidemment, les composés mentionnés peuvent également provenir du recyclage de matériaux déjà utilisés, c'est-à-dire peuvent être, partiellement ou totalement, issus d'un procédé de recyclage, ou encore obtenus à partir de matières premières elles-mêmes issues d'un procédé de recyclage. Sont concernés notamment les polymères, les plastifiants, les charges, etc.

Par l'expression « composition à base de », il faut entendre une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction in situ des différents constituants utilisés, certains de ces constituants pouvant réagir et/ou étant destinés à réagir entre eux, au moins partiellement, lors des différentes phases de fabrication de la composition ; la composition pouvant ainsi être à l'état totalement ou partiellement réticulé ou à l'état non-réticulé.

Par l'expression « partie en poids pour cent parties en poids d'élastomère » (ou pce), il faut entendre au sens de la présente invention, la partie, en masse pour cent parties en masse d'élastomère.

Le terme composé 1,3-dipolaire est compris selon la définition donnée par IUPAC. Par définition, un composé 1,3-dipolaire comprend un dipôle. Lorsque T est CN^+-O^-, le dipôle est un oxyde de nitrile.

On entend au sens de la présente invention par « chaîne hydrocarbonée », une chaîne comprenant un ou plusieurs atomes de carbone et un ou plusieurs atomes d'hydrogène.

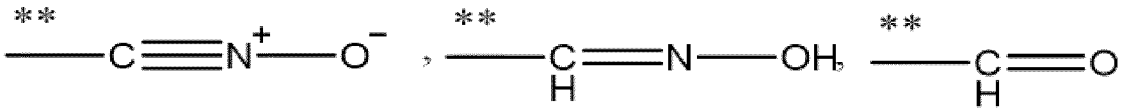
L'expression « alkyle en Ci-Cj » désigne un groupe hydrocarboné linéaire, ramifié ou cyclique comprenant de i à j atomes de carbone ; i et j étant des nombres entiers.

L'expression « aryle en Ci-Cj » désigne un groupe aromatique comportant de i à j atomes de carbone ; i et j étant des nombres entiers.

Par « alcanediyle en Ci-Cj », on entend un groupe hydrocarboné, dérivé d'un alcane en Ci-Cj tel que défini ci-dessus, dans lequel deux atomes d'hydrogène ont été supprimés. Un alcanediyle est donc un groupe divalent.

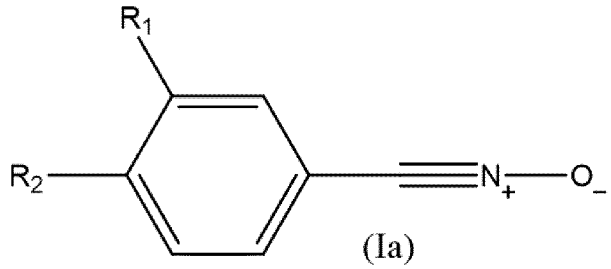
L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière de la description et des exemples de réalisation qui suivent.

Dans le composé de formule (I), le groupement chimique T est choisi parmi le groupe constitué par -CN^+-O^-; -CH=NOH et -CHO, aussi représenté de la manière suivante



avec le symbole (**) représentant le rattachement au cycle aromatique.

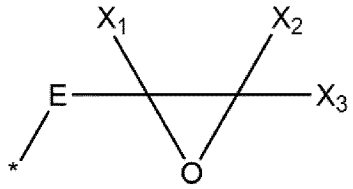
Avantageusement, parmi les composés de formule (I), les composés de formule (Ia) sont particulièrement préférés car ce sont des agents de modification de polymères :



(Ia)

dans laquelle :

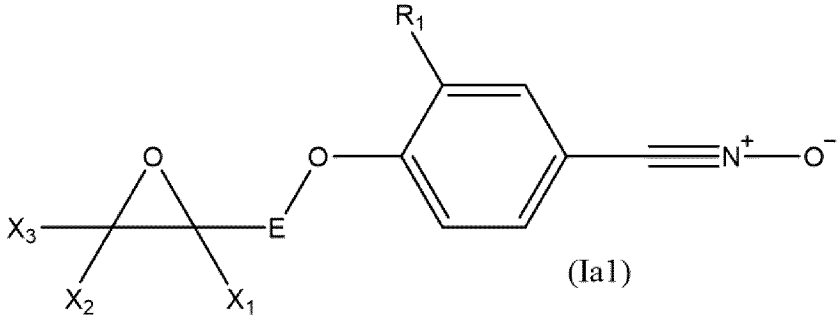
- R_1 représente un groupement chimique choisi dans le groupe constitué par $-OCH_3$, $-OCH_2CH_3$, et $-OR_3$;
- R_2 représente un groupement chimique choisi dans le groupe constitué par $-OCH_3$ et $-OR_3$;
- à la condition que R_1 ou R_2 soit $-OR_3$;
- R_3 représente un groupement chimique de formule (II)



(II)

  - dans laquelle E représente un groupe hydrocarboné divalent en C1-C12 comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ;
  - X_1, X_2, X_3 identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un alkyle en C1-C6 ou un aryle en C6-C14;
  - le symbole * représente le rattachement du groupement de formule (II) à l'atome d'oxygène.

Plus avantageusement, parmi les composés de formule (Ia), les composés plus particulièrement préférés sont ceux de formule (Ia1) :

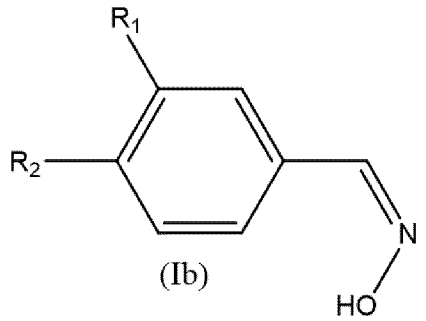


(Ia1)

dans laquelle :

- R_1 représente un groupement chimique choisi dans le groupe constitué par $-OCH_3$ et $-OCH_2CH_3$; plus préférentiellement R_1 représente $-OCH_3$;
- E représente un groupe hydrocarboné divalent en C1-C12 comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ; et
- X_1, X_2, X_3, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un alkyle en C1-C6 ou un aryle en C6-C14.

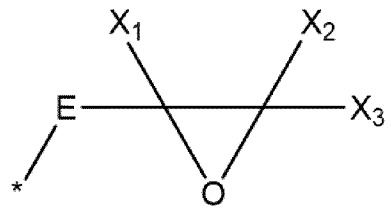
Avantageusement, parmi les composés de formule (I) , les composés de formule (Ib) sont particulièrement préférés car ce sont des intermédiaires de synthèse des composés de formule (Ia) :



(Ib)

dans laquelle :

- R_1 représente un groupement chimique choisi dans le groupe constitué par $-OCH_3$, $-OCH_2CH_3$ et $-OR_3$;
- R_2 représente un groupement chimique choisi dans le groupe constitué par $-OCH_3$ et $-OR_3$;
- à la condition que R_1 ou R_2 soit $-OR_3$;
- R_3 représente un groupement chimique de formule (II)

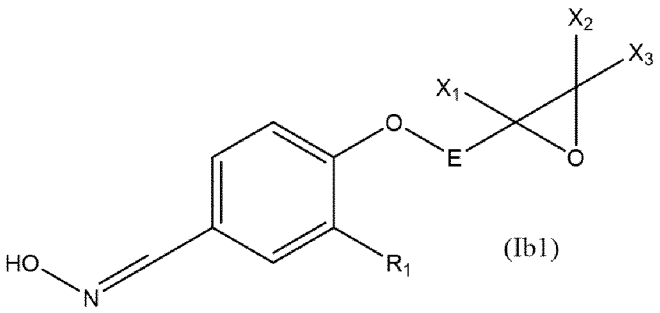


(II)

  - dans laquelle E représente un groupe hydrocarboné divalent en C1-C12 comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ;
  - X_1, X_2, X_3, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un alkyle en C1-C6 ou un aryle en C6-C14;

- le symbole * représente le rattachement du groupement de formule (II) à l'atome d'oxygène.

Plus avantageusement, parmi les composés de formule (Ib), les composés plus particulièrement préférés sont ceux de formule (Ib1)



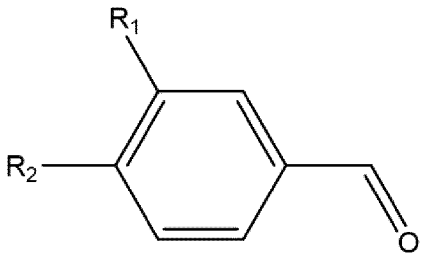
(Ib1)

dans laquelle :

- R_1 représente un groupement chimique choisi dans le groupe constitué par $-OCH_3$ et $-OCH_2CH_3$; plus préférentiellement R_1 représente $-OCH_3$;
- E représente un groupe hydrocarboné divalent en C1-C12 comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ; et
- X_1, X_2, X_3, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un alkyle en C1-C6 ou un aryle en C6-C14.

Les composés de formule (Ib1) ci-dessus présentent également un intérêt particulier car ce sont des intermédiaires de synthèse des composés de formule (Ia1) préférés.

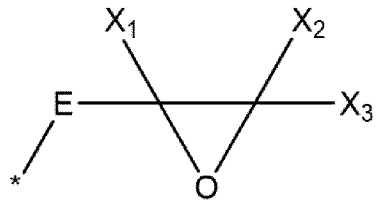
Avantageusement, parmi les composés de formule (I), les composés de formule (Ic) sont particulièrement préférés car ce sont des intermédiaires de synthèse des composés de formule (Ib) :



(Ic)

dans laquelle :

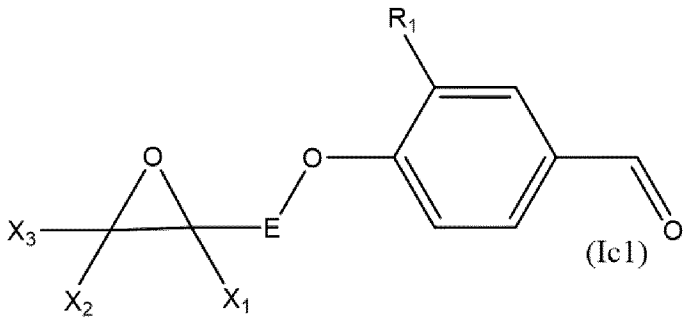
- R_1 représente un groupement chimique choisi dans le groupe constitué par $-OCH_3$, $-OCH_2CH_3$ et $-OR_3$;
- R_2 représente un groupement chimique choisi dans le groupe constitué par $-OCH_3$ et-OR_3;
- à la condition que R_1 ou R_2 soit $-OR_3$;
- R_3 représente un groupement chimique de formule (II)



(II)

  - dans laquelle E représente un groupe hydrocarboné divalent en C1-C12 comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ;
  - X_1, X_2, X_3, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un alkyle en C1-C6 ou un aryle en C6-C14 ;
  - le symbole * représente le rattachement du groupement de formule (II) à l'atome d'oxygène.

Plus avantageusement, parmi les composés de formule (Ic), les composés plus particulièrement préférés sont ceux de formule (Ic1)



(Ic1)

dans laquelle :

- R_1 représente un groupement chimique choisi dans le groupe constitué par $-OCH_3$ et $-OCH_2CH_3$; plus préférentiellement R_1 représente $-OCH_3$;
- E représente un groupe hydrocarboné divalent en C1-C12 comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ; et

- X_1, X_2, X_3, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un alkyle en C1-C6 ou un aryle en C6-C14.

Les composés de formule (Ic1) ci-dessus présentent également un intérêt particulier car ce sont des intermédiaires de synthèse des composés de formule (Ib1) préférés.

Ainsi un groupe de composés de formule (I) particulièrement préférés sont ceux pour lesquels R_1 représente un groupement chimique choisi dans le groupe constitué par $-OCH_3$ et $-OCH_2CH_3$; et R_2 est $-OR_3$. Autrement dit, ce groupe de composés est celui correspondant à l'ensemble formé par les composés de formule préférée (Ia1), (Ib1) et (Ic1).

Préférentiellement, dans les composés de formule (I), (Ia), (Ib) et (Ic), la condition « R_1 ou R_2 soit $-OR_3$ » signifie que si R_1 est $-OCH_3$ ou $-OCH_2CH_3$ alors R_2 est $-OR_3$; ou si R_1 est $-OR_3$ alors R_2 est $-OCH_3$. Il y a nécessaire un (1) (et seulement 1) groupement $-OR_3$ dans ces composés, soit en substituant R_1 soit en substituant R_2.

Dans les composés de formule (I), (Ia), (Ia1), (Ib), (Ib1), (Ic) et (Ic1), E représente un groupe divalent hydrocarboné en C1-C12 pouvant éventuellement contenir un ou plusieurs hétéroatome(s). Par « groupe divalent hydrocarboné » on entend au sens de la présente invention, un groupe espaceur (ou un groupe de liaison) formant un pont entre l'atome d'oxygène attaché au cycle aromatique et le cycle époxy porteur des groupes X_1, X_2, X_3 ; ce groupe espaceur E comprenant de 1 à 12 atomes de carbone, et pouvant éventuellement contenir un ou plusieurs hétéroatome(s) tel(s) que par exemple N, O et S. Ce groupe espaceur peut être une chaîne hydrocarbonée en C1-C12, de préférence saturée, linéaire ou ramifiée, pouvant éventuellement contenir un ou plusieurs hétéroatome(s) tel(s) que par exemple N, O et S. Ladite chaîne hydrocarbonée peut éventuellement être substituée, pour autant que les substituants ne réagissent pas avec le groupement chimique T et le cycle époxy tel que défini ci-dessus.

Préférentiellement, dans les composés de formule (I), (Ia), (Ia1), (Ib), (Ib1), (Ic) et (Ic1), E représente un groupe divalent hydrocarboné en C1-C10, de préférence en C1-C9, pouvant éventuellement contenir un ou plusieurs hétéroatome(s) tel(s) que par exemple N, O et S.

Plus préférentiellement, dans les composés de formule (I), (Ia), (Ia1), (Ib), (Ib1), (Ic) et (Ic1), E représente un alcanediyle en C1-C12, de préférence un alcanediyle en C1-C10, plus préférentiellement un alcanediyle en C1-C9. Plus préférentiellement encore, E est choisi dans le groupe constitué par le méthanediyle, l'éthanediyle et le propanediyle.

Préférentiellement, dans les composés de formule (I), (Ia), (Ia1), (Ib), (Ib1), (Ic) et (Ic1), X_1, X_2, X_3, identiques ou différents, sont choisis dans le groupe constitué par l'atome d'hydrogène, les alkyles en C1-C6 et les aryles en C6-C14.

Préférentiellement, dans les composés de formule (I), (Ia), (Ia1), (Ib), (Ib1), (Ic) et (Ic1), X_1, X_2, X_3, identiques ou différents, sont choisis dans le groupe constitué par l'atome d'hydrogène, les alkyles en C1-C6 et le phényle.

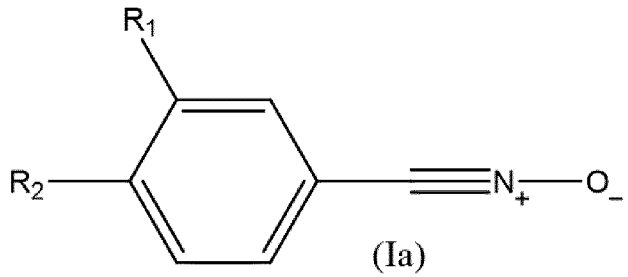
Préférentiellement, dans les composés de formule (I), (Ia), (Ia1), (Ib), (Ib1), (Ic) et (Ic1), X_1, X_2, X_3, identiques ou différents, sont choisis dans le groupe constitué par l'atome d'hydrogène, les alkyles en C1-C3 et le phényle.

Selon un mode de réalisation de l'invention préféré, dans les composés de formule (I), (Ia), (Ia1), (Ib), (Ib1), (Ic) et (Ic1), X_1, X_2, X_3, identiques, représentent un atome d'hydrogène.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention préféré, dans les composés de formule (I), (Ia), (Ia1), (Ib), (Ib1), (Ic) et (Ic1), X_1 et X_2 représentent un atome d'hydrogène et X_3 représente un phényle.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, dans les composés de formule (I), (Ia), (Ia1), (Ib), (Ib1), (Ic) et (Ic1), X_3 est un atome d'hydrogène, et X_1 et X_2, identiques ou différents, représente un atome d'hydrogène ou un méthyle.

Comme indiqué ci-dessus, parmi les composés de formule (I), les composés de formule (Ia) sont particulièrement préférés

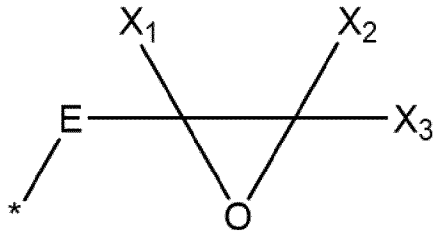


(Ia)

dans laquelle :

- R_1 représente un groupement chimique choisi dans le groupe constitué par $-OCH_3$, $-OCH_2CH_3$, et $-OR_3$;
- R_2 représente un groupement chimique choisi dans le groupe constitué par $-OCH_3$ et $-OR_3$;

- à la condition que R_1 ou R_2 soit $-OR_3$;
- R_3 représente un groupement chimique de formule (II)



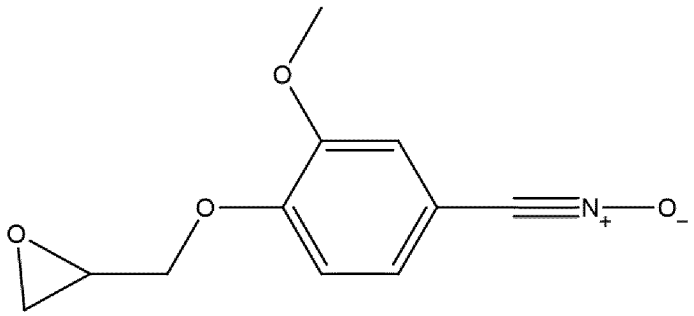
(II)

- dans laquelle E représente un groupe hydrocarboné divalent en C1-C12 comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ; de préférence un alcanediyle en C1-C12, de préférence un alcanediyle en C1-C10, plus préférentiellement un alcanediyle en C1-C9 ;
- X_1, X_2, X_3, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un alkyle en C1-C6 ou un aryle en C6-C14 ;
- le symbole * représente le rattachement du groupement de formule (II) à l'atome d'oxygène ;

et plus préférentiellement ceux pour lesquels E représente un alcanediyle en C1-C9, plus préférentiellement choisi dans le groupe constitué par le méthanediyle, l'éthanediyle et le propanediyle ; et X_1, X_2, X_3, identiques ou différents, sont choisis dans le groupe constitué par l'atome d'hydrogène, les alkyles en C1-C3 et le phényle, plus préférentiellement un X_1, X_2, X_3, identiques, sont un atome d'hydrogène.

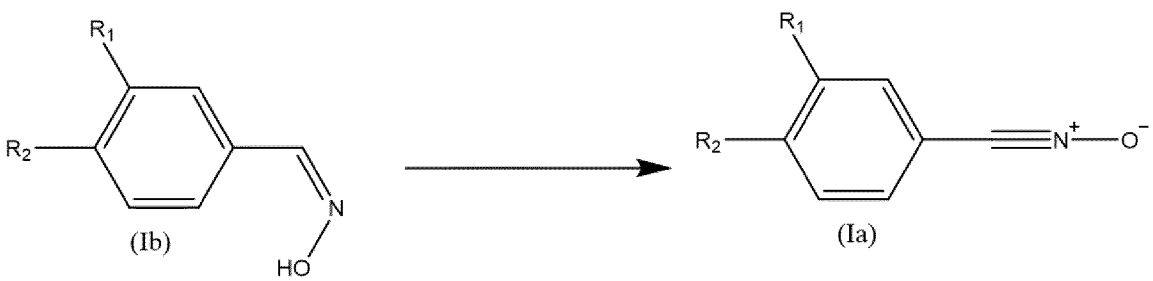
De manière surprenante, les composés de formule (Ia) n'ayant pas de substitution en position ortho- par rapport à la fonction oxyde de nitrile et possédant, en plus du groupement époxy, un groupe $-OCH_3$ ou $-OCH_2CH_3$ en position méta-ou para-, une fois greffés sur un polymère, de préférence un élastomère notamment diénique, confèrent aux compositions à base dudit polymère greffé des propriétés de renforcement améliorées par rapport aux compositions élastomériques de l'art antérieur. De manière surprenante, l'amélioration de ces propriétés ne s'effectue pas au détriment du compromis résistance au roulement/rigidité. Ce compromis est même avantageusement amélioré. Parmi les composés de formule (Ia), ceux qui sont préférés ceux de formule (Ia1) dans laquelle R_1 représente un groupement chimique choisi dans le groupe constitué par $-OCH_3$ et $-OCH_2CH_3$; E représente un alcanediyle en C1-C12, de préférence un alcanediyle en C1-C10, plus préférentiellement un alcanediyle en C1-C9 ; et X_1, X_2, X_3, identiques ou différents, sont choisis dans le groupe constitué par l'atome d'hydrogène,

les alkyles en C1-C3 et le phényle, plus préférentiellement X_1, X_2, X_3, identiques, sont un atome d'hydrogène. Plus préférentiellement encore, les composés de formule (Ia1) plus particulièrement préférés sont ceux dans laquelle R_1 représente $-OCH_3$; E représente un alcanediyle en C1-C12, de préférence un alcanediyle en C1-C10, plus préférentiellement un alcanediyle en C1-C9 et X_1, X_2, X_3, identiques ou différents, sont choisis dans le groupe constitué par l'atome d'hydrogène, les alkyles en C1-C3 et le phényle, plus préférentiellement un X_1, X_2, X_3, identiques, sont un atome d'hydrogène. Plus préférentiellement encore, les composés de formule (Ia1) plus particulièrement préférés sont ceux dans laquelle R_1 représente $-OCH_3$; E représente un alcanediyle en C1-C9 et X_1, X_2, X_3, identiques, sont un atome d'hydrogène. Plus préférentiellement encore, les composés de formule (Ia1) plus particulièrement préférés sont ceux dans laquelle R_1 représente $-OCH_3$, E représente est choisi dans le groupe constitué par le méthanediyle, l'éthanediyle et le propanediyle ; et X_1, X_2, X_3 sont identiques et sont un atome d'hydrogène. Parmi les composés de formule (Ia1) celui qui est plus particulièrement préféré est celui de formule (Ia2) :



(Ia2)

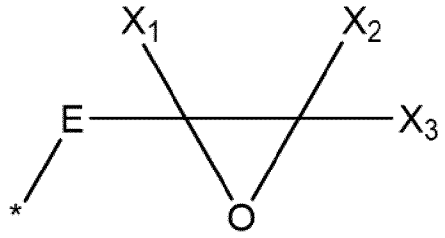
Un autre objet de la présente invention concerne un procédé de préparation d'un composé de formule (Ia) comprenant au moins une réaction (d) d'un composé de formule (Ib) avec un agent oxydant en présence d'au moins un solvant organique SL1 selon le schéma réactionnel suivant :



(Ib) (Ia)

avec :

- R_1 représente un groupement chimique choisi dans le groupe constitué par -OCH_3, -OCH_2CH_3, et -OR_3 ;
- R_2 représente un groupement chimique choisi dans le groupe constitué par -OCH_3 et -OR_3 ;
- à la condition que R_1 ou R_2 soit -OR_3 ;
- R_3 représente un groupement chimique de formule (II)

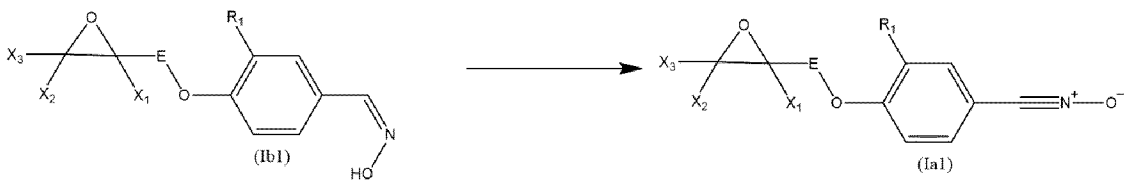


(II)

  - dans laquelle E représente un groupe hydrocarboné divalent en C1-C12 comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ;
  - X_1, X_2, X_3 identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un alkyle en C1-C6 ou un aryle en C6-C14 ;
  - le symbole * représente le rattachement du groupement de formule (II) à l'atome d'oxygène.

Les modes préférés de R_1, R_2, E, X_1, X_2 et X_3 tels que décrits ci-dessus, s'appliquent également au procédé de préparation d'un composé de formule (Ia) à partir d'un composé de formule (Ib).

Préférentiellement, le procédé de préparation d'un composé de formule (Ia1) comprend au moins une réaction (d1) d'un composé de formule (Ib1) avec un agent oxydant en présence d'au moins un solvant organique SL1 selon le schéma réactionnel suivant :



(Ib1) (Ia1)

avec E, X_1, X_2 et X_3 tels que décrits ci-dessus y compris leurs modes préférés, et R_1 représente un groupement chimique choisi dans le groupe constitué par -OCH_3 et -OCH_2CH_3, de préférence R_1 est -OCH_3.

De manière préférée dans ces procédés, ledit agent oxydant est choisi parmi l'hypochlorite de sodium, le N-bromosuccinimide en présence d'une base, le N-chlorosuccinimide en présence d'une base, et l'eau oxygénée en présence d'un catalyseur. Plus préférentiellement, l'agent oxydant est choisi parmi le groupe constitué par l'hypochlorite de sodium et le N-bromosuccinimide en présence ou non d'une base. Préférentiellement, la base peut être la triéthylamine. Plus préférentiellement encore, l'agent oxydant est l'hypochlorite de sodium.

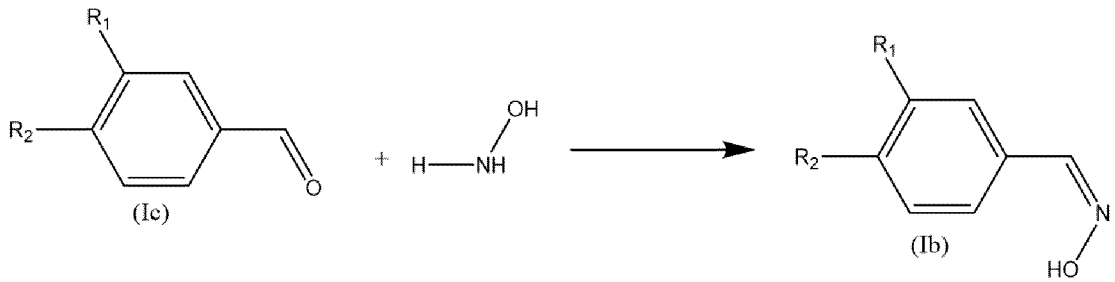
Avantageusement, la quantité d'agent oxydant est de 1 à 5 équivalents molaires, préférentiellement de 1 à 2 équivalents molaires par rapport à la quantité molaire du composé de formule (Ib), de préférence du composé de formule (1b1).

Préférentiellement, le solvant organique SL1 est choisi parmi les solvants chlorés et les solvants de type ester, éther et alcool, plus préférentiellement choisi parmi le dichlorométhane, le trichlorométhane, l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, l'éther diéthylique, l'isopropanol et l'éthanol, encore plus préférentiellement est choisi parmi l'acétate d'éthyle, le trichlorométhane, le dichlorométhane et l'acétate de butyle.

De préférence, le composé de formule (Ib), plus préférentiellement le composé de formule (Ib1), représente de 1 à 30 % en poids, de préférence de 1 à 20 % en poids, par rapport au poids total de l'ensemble comprenant ledit composé de formule (Ib), de préférence le composé de forme (Ib1), ledit solvant organique SL1 et ledit agent oxydant.

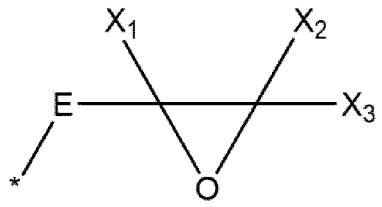
Préférentiellement, le procédé de l'invention comprend après la réaction (d), (de préférence après la réaction (d1)), une étape de récupération du composé de formule (Ia) (de préférence du composé de formule (Ia1)).

Le composé de formule (Ib) peut être notamment obtenu à partir d'un procédé de préparation comprenant au moins une réaction (c) d'un composé de formule (Ic) avec l'hydroxylamine NH_2OH selon le schéma réactionnel suivant :



avec :

- R_1 représente un groupement chimique choisi dans le groupe constitué par $-OCH_3$, $-OCH_2CH_3$, et $-OR_3$;
- R_2 représente un groupement chimique choisi dans le groupe constitué par $-OCH_3$ et $-OR_3$;
- à la condition que R_1 ou R_2 soit $-OR_3$;
- R_3 représente un groupement chimique de formule (II)

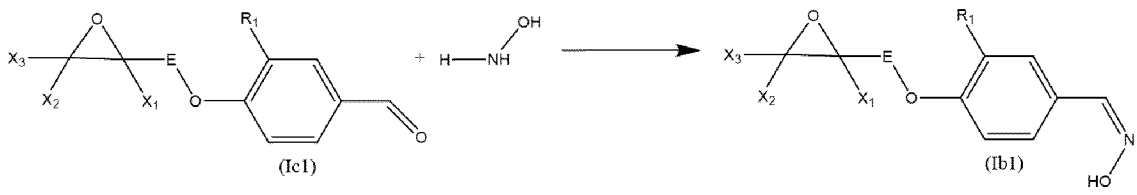


(II)

  - dans laquelle E représente un groupe hydrocarboné divalent en C1-C12 comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ;
  - X_1, X_2, X_3, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un alkyle en C1-C6 ou un aryle en C6-C14 ;
  - le symbole * représente le rattachement du groupement de formule (II) à l'atome d'oxygène.

Les modes préférés de R_1, R_2, E, X_1, X_2 et X_3 tels que décrits ci-dessus, s'appliquent également au procédé de préparation d'un composé de formule (Ib) à partir d'un composé de formule (Ic).

Préférentiellement, le composé de formule (Ib1) peut être notamment obtenu à partir d'un procédé de préparation comprenant au moins une réaction (c1) d'un composé de formule (Ic1) avec l'hydroxylamine NH_2OH selon le schéma réactionnel suivant :



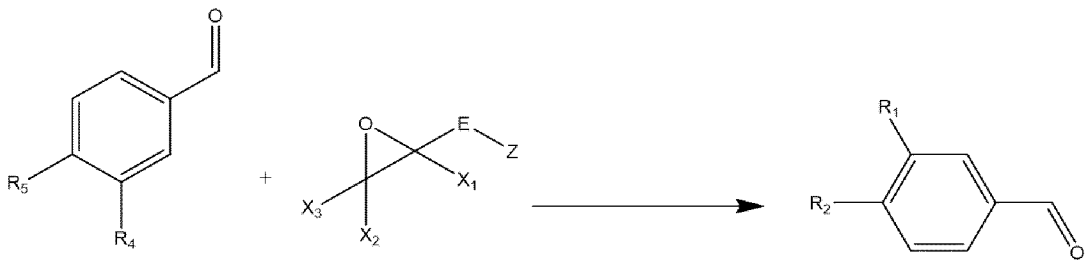
avec E, X_1, X_2 et X_3 tels que décrits ci-dessus, y compris leurs modes préférés et R_1 représente un groupement chimique choisi dans le groupe constitué par $-OCH_3$ et $-OCH_2CH_3$, de préférence R_1 est $-OCH_3$.

Préférentiellement, l'ajout d'hydroxylamine dans la réaction (c), de préférence dans la réaction (c1), est réalisé à une température allant de 1°C à 100°C, plus préférentiellement entre 20°C et 70°C.

L'hydroxylamine est ajoutée soit en solution dans l'eau soit sous forme d'un sel. Lorsque l'hydroxylamine est sous forme d'un sel, elle peut être choisie dans le groupe constitué par le sulfate d'hydroxylamine, le chlorure d'hydroxylamine et leurs mélanges. Dans le cas de l'utilisation de l'hydroxylamine sous forme d'un sel, une base peut être préférentiellement additionnée au milieu réactionnel. À titre d'exemple de base, on peut citer l'acétate de sodium ou la triéthylamine. La quantité de base additionnée pourra être comprise dans un domaine allant de 1 à 2 équivalents molaires par rapport l'hydroxylamine générée, préférentiellement de 1 à 1,2 équivalents molaires par rapport l'hydroxylamine générée. Par « hydroxylamine générée », on entend le cation (NH_3^+OH) du sel d'hydroxylamine qui est libéré lors de la mise en contact dudit sel avec l'eau. Lorsqu'on utilise une base, on mélange ladite base avec le sel d'hydroxylamine, puis on dissout l'ensemble dans l'eau. Préférentiellement, l'hydroxylamine est mise en contact avec le composé de formule (Ic) sous la forme d'un sel d'hydroxylamine en présence d'une base, telle que l'acétate de sodium ou la triéthylamine.

Préférentiellement, le procédé de l'invention peut comprendre après la réaction (c), (de préférence après la réaction (c1)), une étape de récupération du produit de formule (Ib) (de préférence du produit de formule (Ib1)).

Le composé de formule (Ic) peut être obtenu par un procédé de préparation comprenant au moins une réaction (b) du composé de formule (IV) avec un composé de formule (III) en présence d'au moins un agent de transfert de phase et à une température allant de 10°C à 120°C, préférentiellement de 20°C à 100°C, selon le schéma réactionnel suivant :



(IV) (III) (Ic)

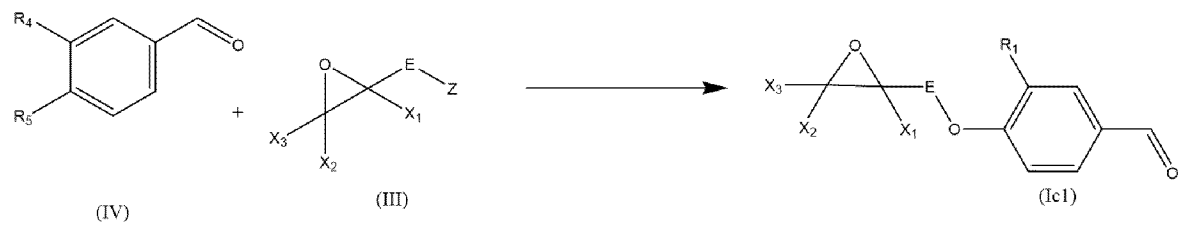
- avec pour le composé de formule (IV) :

- R_4 représente un groupement chimique choisi dans le groupe constitué par $-OCH_3$, $-OCH_2CH_3$ et -OH ;
- R_5 représente un groupement chimique choisi dans le groupe constitué par $-OCH_3$ et -OH ; et
- à la condition que R_4 ou R_5 soit -OH ;

- avec pour le composé de formule (III) :
  - E représente un groupe hydrocarboné divalent en C1-C12 comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ; et
  - X_1, X_2, X_3, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un alkyle en C1-C6 ou un aryle en C6-C14 ; et
  - Z représente un groupe nucléofuge ;
- avec pour le composé de formule (Ic) : R_1 et R_2 tel que défini ci-dessus.

Les modes préférés de R_1, R_2, E, X_1, X_2 et X_3 s'appliquent également au procédé de préparation d'un composé de formule (Ic) à partir des composés de formule (IV) et des composés de formule (III).

Préférentiellement, le composé de formule (Ic1) peut être obtenu par un procédé de préparation comprenant au moins une réaction (b1) du composé de formule (IV) avec un composé de formule (III) en présence d'au moins un agent de transfert de phase et à une température allant 10°C à 120°C, préférentiellement de 20°C à 100°C, selon le schéma réactionnel suivant :



avec pour :

- le composé de formule (Ic1), E, X_1, X_2, X_3, tels que définis ci-dessus, et R_1 représente un groupement chimique choisi dans le groupe constitué par $-OCH_3$ et $-OCH_2CH_3$; de préférence R_1 est $-OCH_3$;
- le composé de formule (IV) :
  - R_4 est $-OCH_3$ ou $-OCH_2CH_3$, de préférence $-OCH_3$, et
  - R_5 est -OH,
- le composé de formule (III) :

- E représente un groupe hydrocarboné divalent en C1-C12 comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ; et
- X_1, X_2, X_3, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un alkyle en C1-C6 ou un aryle en C6-C14 ; et
- Z représente un groupe nucléofuge.

On entend par « groupe nucléofuge » un groupe partant. Le groupe Z peut être choisi parmi le chlore, le brome, l'iode, le fluor, le groupe mésylate, le groupe tosylate, le groupe acétate, et le groupe trifluorométhylsulfonate. De préférence, Z est le brome ou le chlore.

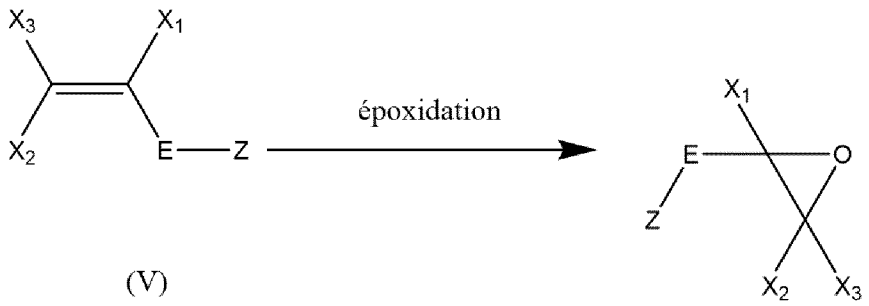
L'agent de transfert de phase peut être choisi parmi les sels de phosphonium, les sels d'ammonium et leurs mélanges. Préférentiellement l'agent de transfert de phase est le bromure de tétrabutylammonium.

Préférentiellement, la quantité molaire d'agent de transfert de phase est de 0,01 à 1 équivalent molaire, de préférence de 0,05 à 0,5 équivalents molaires, par rapport à la quantité molaire de composé de formule (III).

Préférentiellement, le procédé de l'invention peut comprendre après la réaction (b), (de préférence après la réaction (b1)) une étape de récupération du produit de formule (Ic) (de préférence du produit de formule (Ic1)).

Les composés de formule (IV) tels que définis ci-dessus sont disponibles commercialement auprès de fournisseurs tels que Sigma –Aldrich, Merk, etc. Ils peuvent être obtenus par synthèse chimique, ou dans le cas de la vanilline par extraction à partir de la gousse de vanille ou dans le cas de l'iso-vanilline par extraction du manioc ou bien encore issus de la fermentation par des microorganismes, notamment par fermentation à partir de l'acide férulique.

Les composés de formule (III) peuvent être disponibles commercialement ou peuvent être obtenus par époxydation de l'halogénoalcène correspondant de formule (V) selon le schéma réactionnel ci-dessous. La synthèse d'un composé comprenant un cycle époxyde à partir de son alcène correspondant est bien connue. Par exemple, cette époxydation peut s'effectuer en présence de peracide tel que l'acide métachloroperbenzoïque, l'acide peracétique, l'acide performique. Une autre technique bien connue est l'utilisation de diméthyldioxirane.



(V) (III)

Les composés de formule (V) sont disponibles commercialement auprès des fournisseurs tels que Sigma Aldrich, ABCR.

Comme expliqué précédemment, les composés de formule (Ia) et ses modes de réalisation préférés, en particulier les composés de formule (Ia1), plus particulièrement encore le composé de formule (Ia2), sont utilisés comme agent de modification de polymères. Ils peuvent être greffés sur un ou plusieurs polymères comprenant au moins une liaison carbone-carbone insaturée, en particulier ce polymère peut être un élastomère et plus particulièrement un élastomère diénique. Les composés de l'invention permettent avantageusement d'obtenir des polymères greffés (aussi appelés polymères modifiés), en particulier des élastomères notamment diéniques greffés, quelle que soit la microstructure initiale du polymère, la seule condition étant que le polymère comprenne au moins une liaison carbone-carbone insaturée, de préférence une double liaison carbone-carbone.

Le greffage du polymère comprenant au moins une liaison carbone-carbone insaturée, peut se faire par réaction du polymère initial avec le composé de formule (Ia) et ses modes de réalisation préférés, en particulier les composés de formule (Ia1), plus particulièrement encore le composé de formule (Ia2). Le greffage de ces composés est effectué par cycloaddition [3+2] de la fonction oxyde de nitrile desdits composés sur une liaison carbone-carbone insaturée de la chaîne du polymère. Le mécanisme de cette cycloaddition est notamment illustré dans le document WO2012/007441.

Le greffage du composé de formule (Ia) et ses modes de réalisation préférés, en particulier les composés de formule (Ia1), plus particulièrement encore le composé de formule (Ia2), peut être réalisée en masse, par exemple dans un mélangeur interne ou dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres, ou en solution. Le procédé de greffage peut être effectué en solution en continu ou en discontinu. Le polymère modifié peut être séparé de sa solution par

tout type de moyen connu par l'homme du métier et en particulier par une opération de stripping à la vapeur d'eau.

Les composés de formule (Ia) et ses modes de réalisation préférés, en particulier les composés de formule (Ia1), plus particulièrement encore le composé de formule (Ia2) peuvent être intégrés à des compositions élastomériques. Ces compositions élastomériques peuvent être à base d'au moins un élastomère diénique, d'une charge renforçante et d'au moins un agent de réticulation. Le greffage des composés de formule (Ia) et ses modes de réalisation préférés, en particulier les composés de formule (Ia1), plus particulièrement encore le composé de formule (Ia2) sur l'élastomère diénique peut s'effectuer préalablement à l'introduction dudit élastomère dans la composition ou bien peut être greffé par réaction avec ledit composé de formule (Ia) lors de la fabrication de la composition. La composition élastomérique peut comprendre en outre un additif. Les additifs utilisables peuvent être des plastifiants (tels que des huiles plastifiantes et/ou des résines plastifiantes), des charges non renforçantes, des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigues, des résines renforçantes (telles que décrites par exemple dans la demande WO 02/10269). Ces compositions élastomériques peuvent être utilisés pour la fabrication de semi-finis pour pneumatique ou pour la fabrication de pneumatique.

Les exemples qui suivent permettent d'illustrer l'invention, cette dernière ne saurait cependant être limitée à ces seuls exemples.

Exemples :

1. Méthodes

1.1 Mesure des masses molaires moyennes en nombre (Mn), en poids (Mw) et de l'indice de polydispersité des élastomères

On utilise la chromatographie d'exclusion stérique ou SEC (Size Exclusion Chromatography). La SEC permet de séparer les macromolécules en solution suivant leur taille à travers des colonnes remplies d'un gel poreux. Les macromolécules sont séparées suivant leur volume hydrodynamique, les plus volumineuses étant éluées en premier.

Sans être une méthode absolue, la SEC permet d'appréhender la distribution des masses molaires d'un élastomère. À partir de produits étalons commerciaux, les différentes masses molaires moyennes en nombre (Mn) et en poids (Mw) peuvent être déterminées et l'indice de polymolécularité (Ip = Mw/Mn) calculé via un étalonnage dit de MOORE.

Préparation de l'échantillon d'élastomère à tester

Il n'y a pas de traitement particulier de l'échantillon de l'élastomère avant analyse. Celui-ci est simplement solubilisé à une concentration d'environ 1 g/L, dans du chloroforme ou dans le mélange suivant : tétrahydrofurane + 1 % vol. de diisopropylamine + 1 % vol. de triéthylamine + 1 % vol. d'eau distillée (% vol. = % volume). Puis, la solution est filtrée sur filtre de porosité 0,45 µm avant injection.

Analyse SEC

L'appareillage utilisé est un chromatographe « WATERS alliance ». Le solvant d'élution est le mélange suivant : tétrahydrofurane + 1 % vol. de diisopropylamine + 1 % vol. de triéthylamine ou du chloroforme selon le solvant utilisé pour la mise en solution de l'élastomère. Le débit est de 0,7 mL/min, la température du système de 35°C et la durée d'analyse de 90 min. On utilise un jeu de quatre colonnes WATERS en série, de dénominations commerciales « STYRAGEL HMW7 », « STYRAGEL HMW6E » et deux « STYRAGEL HT6E ».

Le volume injecté de la solution de l'échantillon de l'élastomère est 100 µL. Le détecteur est un réfractomètre différentiel « WATERS 2410 » de longueur d'onde 810 nm. Le logiciel d'exploitation des données chromatographiques est le système « WATERS EM POWER ». Les masses molaires moyennes calculées sont relatives à une courbe d'étalonnage réalisée à partir de polystyrènes étalons commerciaux « PSS READY CAL-KIT ».

1.2. Caractérisations des molécules

L'analyse structurale ainsi que la détermination des puretés molaires des molécules de synthèse sont réalisées par une analyse RMN. Les spectres sont acquis sur un spectromètre « Avance 3 400 MHz BRUKER » équipé d'une sonde « large bande BBFO-zgrad 5 mm ». L'expérience RMN ^{1}H quantitative utilise une séquence simple impulsion 30° et un délai de répétition de 3 secondes entre chacune des 64 acquisitions. Les échantillons sont solubilisés dans un solvant deutéré, le diméthylsulfoxide deutéré (DMSO) sauf indication contraire. Le solvant deutéré est également utilisé pour le signal de « lock ». Par exemple, la calibration est réalisée sur le signal des protons du DMSO deutéré à 2,44 ppm par rapport à une référence TMS à 0 ppm. Le spectre RMN ^{1}H couplé aux expériences 2D HSQC $^{1}H/^{13}C$ et HMBC $^{1}H/^{13}C$ permettent la détermination structurale des molécules (cf. tableaux d'attributions). Les quantifications molaires sont réalisées à partir du spectre RMN 1D ^{1}H quantitatif.

L'analyse par spectrométrie de masse est réalisée en injection directe par un mode d'ionisation en électrospray (ID/ESI). Les analyses ont été réalisées sur un spectromètre HCT Bruker (débit 600 µL/min, pression du gaz nébuliseur 10 psi, débit du gaz nébuliseur 4 L/min).

1.3. Caractérisations des composés greffés sur les élastomères diéniques

La détermination du taux molaire des composés greffés sur les élastomères diéniques est réalisée par une analyse RMN. Les spectres sont acquis sur un spectromètre « 500 MHz BRUKER » équipé d'une « CryoSonde BBFO-zgrad-5 mm ». L'expérience RMN ^1H quantitative, utilise une séquence simple impulsion 30° et un délai de répétition de 5 secondes entre chaque acquisition. Les échantillons sont solubilisés dans le chloroforme deutéré ($CDCl_3$) dans le but d'obtenir un signal de « lock ». Des expériences RMN 2D ont permis de vérifier la nature du motif greffé grâce aux déplacements chimiques des atomes de carbone et de proton.

1.4. Propriétés dynamiques des compositions élastomériques

Les propriétés dynamiques G* et tan(δ)max sont mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib VA4000), selon la norme ASTM D5992-96. On enregistre la réponse d'un échantillon de composition vulcanisée (éprouvette cylindrique de 4 mm d'épaisseur et de 400 mm^2 de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10 Hz, à une température de 60°C. On effectue un balayage en amplitude de déformation de 0,1 % à 100 % crête-crête (cycle aller) puis de 100 % à 0,1 % crête-crête (cycle retour).

Les résultats exploités sont le module complexe de cisaillement dynamique G* à 50 % de déformation ($G^*_{50\%}$ retour), le facteur de perte dynamique tan(δ) à 60°C. Pour le retour, on enregistre la valeur du module complexe de cisaillement dynamique G* à 50 % de déformation, noter $G^*_{50\%\text{retour à }60°C}$ et la valeur maximale du facteur perte dynamique tan(δ) observée, notée $\tan(\delta)_{\text{max à }60°C}$.

Les résultats sont indiqués en base 100 ; la valeur arbitraire 100 étant attribuée au témoin pour calculer et comparer ensuite $\tan(\delta)_{\text{max à }60°C}$ et $G^*_{50\%\text{ retour à }60°C}$.

Pour $\tan(\delta)_{\text{max à }60°C}$, la valeur en base 100 pour l'échantillon à tester est calculée selon l'opération : (valeur de $\tan(\delta)_{\text{max à }60°C}$ de l'échantillon à tester/valeur de $\tan(\delta)_{\text{max à }60°C}$ du témoin) × 100. De cette façon, un résultat inférieur à 100 indique une diminution de l'hystérèse qui correspond à une amélioration de la performance de résistance au roulement.

Pour $G^*_{50\%\text{retour à }60°C}$, la valeur en base 100 pour l'échantillon à tester est calculée selon l'opération : (valeur de $G^*_{50\%\text{retour à }60°C}$ de l'échantillon à tester/valeur de $G^*_{50\%\text{retour à }60°C}$ du

témoin) × 100. De cette façon, un résultat supérieur à 100 indique une amélioration du module complexe de cisaillement dynamique $G^*_{50\%retour\ à\ 60°C}$, qui corrobore d'une amélioration de la rigidité du matériau.

1.5. Essai de traction.

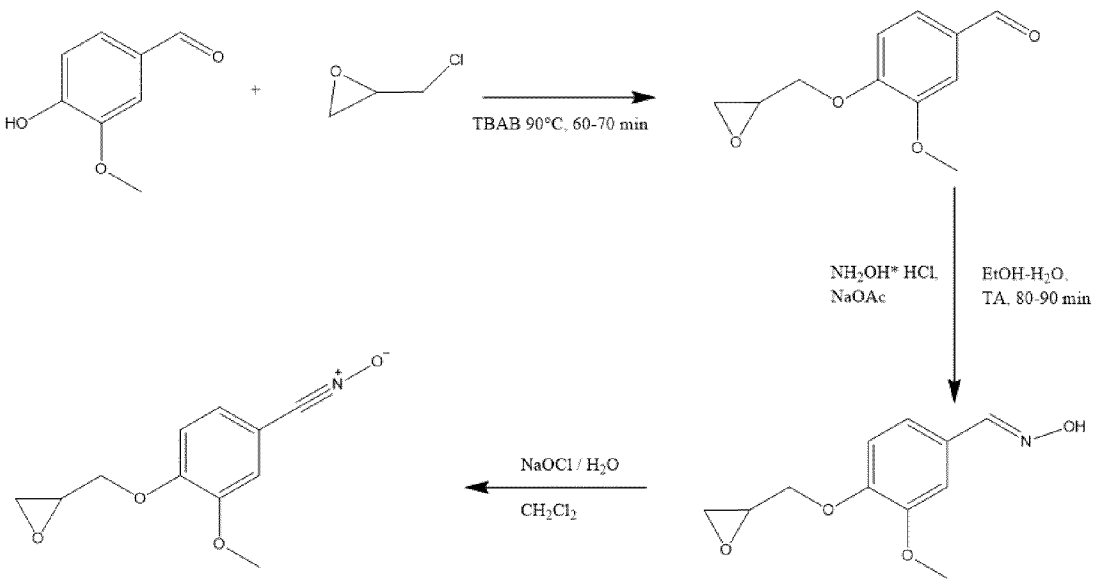
Ces essais de traction permettent de déterminer les contraintes d'élasticité. Sauf indication différente, ils sont effectués conformément à la norme française NF T46-002 de septembre 1988. Un traitement des enregistrements de traction permet également de tracer la courbe de module en fonction de l'allongement. On mesure en première élongation le module sécant nominal calculé en se ramenant à la section initiale de l'éprouvette (ou contrainte apparente, en MPa) à 100% d'allongement noté MSA100 et à 300% d'allongement noté MSA300. Toutes ces mesures de traction sont effectuées dans les conditions normales de température (23 ± 2 °C) selon la norme NF T46-002 et à une température de 100°C.

Le rapport MSA300/MSA100 est l'indice de renforcement. La valeur en base 100 pour l'échantillon à tester est calculée selon l'opération : (valeur de MSA300/MSA100 de l'échantillon à tester/valeur de MSA300/MSA100 du témoin) × 100. De cette façon, un résultat supérieur à 100 indique une amélioration de l'indice de renforcement.

2. Synthèse des composés

2.1. Synthèse de l'oxyde de 3-méthoxy-4-(oxiran-2-ylmethoxy)benzonitrile (Composé A, composé selon l'invention)

La synthèse du composé A s'effectue selon le schéma réactionnel suivant :

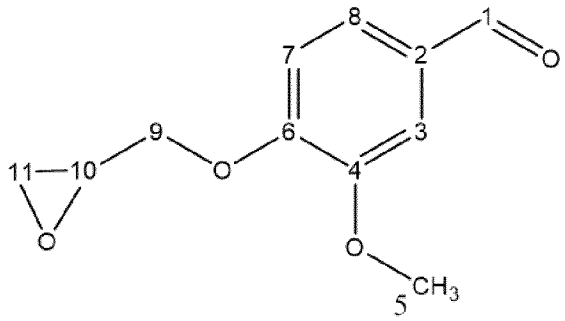


La vanilline provient de la société Sigma-Aldrich qui la commercialise sous la référence « W310700-1KG ».

2.1.1. Étape 1 : Synthèse du 3-méthoxy-4-(oxiran-2-ylméthoxy)benzaldéhyde

A une solution de la vanilline (20 g; 131 mmol) dans l'épichlorohydrine (278 mL; 3,56 mol soit 27 eq. (eq. = équivalent molaire) est ajouté le bromure de tétrabutylammonium (4,24g; 13,15 mmol soit 0,1 eq.). Le milieu réactionnel est alors agité pendant 60-70 minutes à une température de 90°C. Après retour à température ambiante, le mélange réactionnel est dilué par de l'acétate d'éthyle (150 ml), lavé par de la saumure (3 x 75 ml) et enfin par de l'eau distillée (75 ml). La phase organique est ensuite séparée, séchée sur du sulfate de sodium et évaporée sous pression réduite (T bain = 50°C ; 13 mbar). L'huile obtenue est triturée par de l'alcool isopropylique (i-PrOH) glacé (50 ml) permettant une cristallisation rapide. Le précipité est filtré et lavé par de l'i-PrOH glacé (3 x 35 ml) ; puis séché à l'air.

Un solide blanc (23,16g; 111 mmol) est obtenu avec un rendement de 85 %. La pureté molaire est supérieure à 90% (RMN-^{1}H).



[Table 1]

N°	δ ^{1}H (ppm)	δ ^{13}C (ppm)
1	9.80	190.9
2	/	130.6
3	7.36	109.4
4	/	149.9
5	3.88	56.0
6	/	153.3

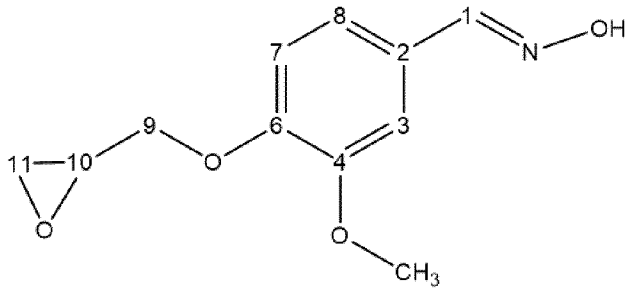
7	6.97	112.2
8	7.38	126.5
9	4.04 et 4.33	69.9
10	3.37	49.8
11	2.73 et 2.88	44.7

Solvant $CDCl_3$

2.1.2 Etape 2 : Synthèse de l'oxime 3-méthoxy-4-(oxiran-2-ylméthoxy)benzaldéhyde

A une suspension du 3-méthoxy-4-(oxiran-2-ylméthoxy)benzaldéhyde (4,253g; 20,43 mmol) dans l'éthanol (100 ml), est ajouté à température ambiante (23°C) une solution d'acétate de sodium (2,51g; 30,6 mmol soit 1,5 eq.) et d'hydrochlorure d'hydroxylamine (2,129g; 30,6 mmol soit 1,5 eq.) dans de l'eau distillée (100 ml). Après une solubilisation complète en 40-50 secondes, on observe une légère exothermicité au sein du milieu réactionnel. Un nouveau précipité se forme en quelques minutes. Le mélange réactionnel est ensuite agité à température ambiante pendant 90 minutes. Puis, on ajoute de la glace pilée (100 g) et le milieu est maintenu sous agitation jusqu'à fusion complète de la glace pilée. Le précipité est enfin filtré, lavé par un excès d'eau et séché à l'air.

Un solide blanc (3,604g; 16,14 mmol; rendement 79 %) est obtenu. La pureté molaire est supérieure à 89% (RMN-^{1}H).



[Table 2]

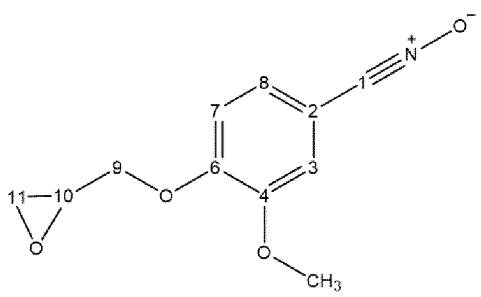
N°	δ ^{1}H (ppm)	δ ^{13}C (ppm)
1	8.00	150.2
2	/	126.0

3	6.95	121.5
4	6.86	113.6
5	/	149.9
6	/	150.0
7	7.17	108.9
8	3.84	56.0
9	4.00 et 4.22	70.2
10	3.33	50.1
11	2.69 et 2.84	44.9

Solvant : $CDCl_3$

2.1.3 Etape 3 : Synthèse du *N*-oxyde de 3-méthoxy-4-(oxiran-2-ylmethoxy) benzonitrile

A une suspension de l'oxime de 3-méthoxy-4-(oxiran-2-ylméthoxy)benzaldéhyde (10,15g; 45,5 mmol) dans du dichlorométhane (100 ml) refroidie jusqu'à 0-3°C, est additionnée au goutte à goutte une solution d'eau de Javel (98,5 ml; 4% du chlore actif) (eau de Javel= hypochlorite de sodium) pendant 20-25 minutes. Le milieu réactionnel est ensuite agité pendant 80-90 minutes entre 0 et 5°C. Puis, la phase organique est séparée, lavée par de l'eau (2 x 50 ml) et enfin évaporée sous pression réduite (T bain = 25°C ; 10 mbar) pour conduire un solide beige. Ce solide est ensuite resolubilisé dans du dichlorométhane (~100 ml). La solution obtenue précédemment est ensuite filtrée sur couche de SiO_2 (environ 4-5 cm d'épaisseur) en éluant par du dichlorométhane (2 x 30 ml). Le perméat est enfin concentré sous pression réduite (T bain = 25°C ; 10 mbar) pour conduire à un solide blanc obtenu avec un rendement de 71 % (7,126g; 32,2 mmol). La pureté molaire est 95 % (RMN-^{1}H).



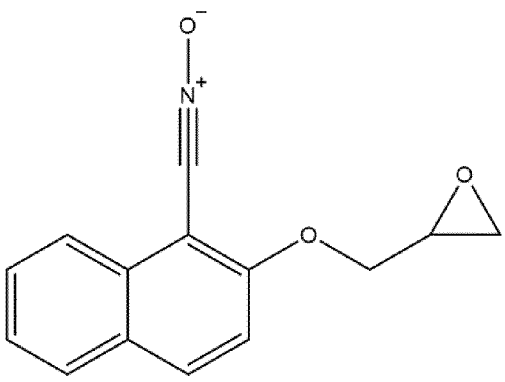
[Table 3]

N°	δ ^{1}H (ppm)	δ ^{13}C (ppm)
1	/	/
2	/	106.1
3	7.04	125.8
4	6.87	114.0
5	/	150.7
6	/	150.0
7	6.92	115.0
8	3.82	56.2
9	3.98 et 4.27	70.2
10	3.32	49.9
11	2.69 et 2,85	44.7

Solvant : $CDCl_3$

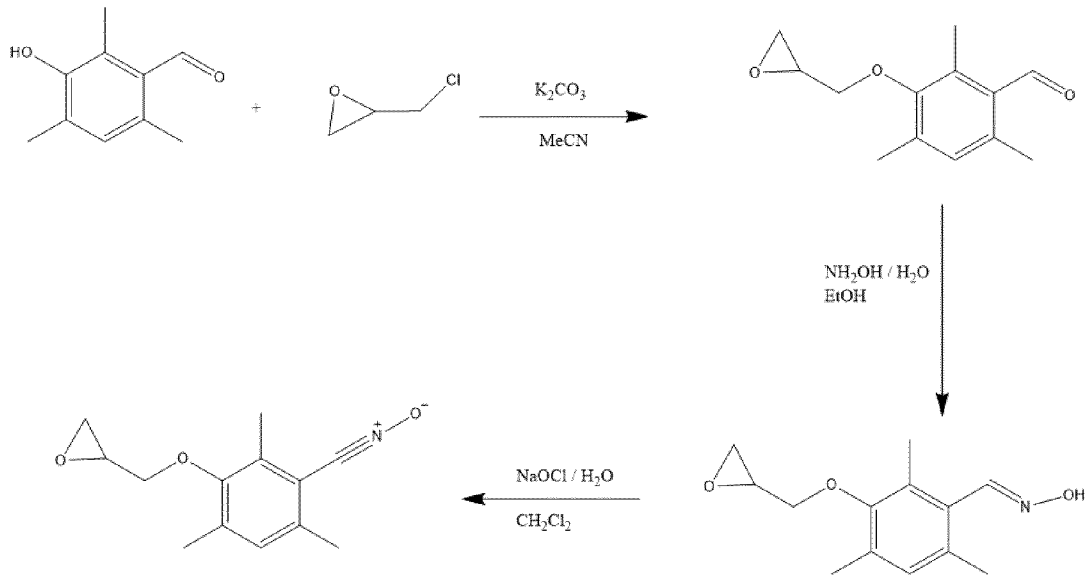
2.2. Synthèse de l'oxyde de 2-(glycidyloxy)-1-naphtonitrile (Composé B, composé de l'art antérieur)

L'oxyde de 2-(glycidyloxy)-1-naphtonitrile, composé B, est synthétisé selon le mode opératoire décrit dans la demande de brevet US2012/0046418A1 paragraphes [0033] à [0037].



2.3 Synthèse de l'oxyde 2,4,6-triméthyl-3-(oxiran-2-ylmthoxy)benzonitrile (Composé C, composé de l'art antérieur)

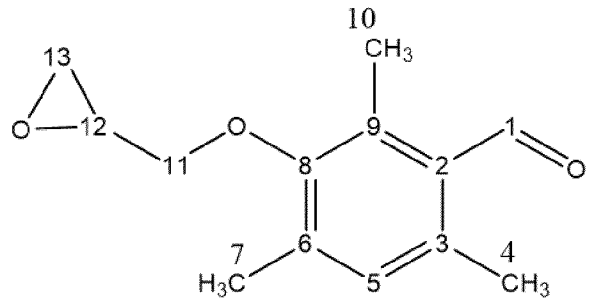
L'oxyde 2,4,6-triméthyl-3-(oxiran-2-ylmthoxy)benzonitrile, composé C, est synthétisé selon le schéma réactionnel et le procédé de synthèse décrits ci-dessous et issu des exemples du document WO2019102128 :



2.3.1. Synthèse de 2,4,6-triméthyl-3-(oxiran-2-ylméthoxy)benzaldéhyde :

A un mélange de 3-hydroxy-2,4,6-triméthylbenzaldéhyde (40,00 g ; 0,244 mol) et d'épichlorohydrine (56,35 g ; 0,609 mol) dans l'acétonitrile (100 ml) est ajouté le carbonate de potassium (50,50 g ; 0,365 mol). Le milieu réactionnel est agité pendant 3 heures à 60°C et est ensuite agité pendant 2,5-3 heures à 70°C. Après retour à 40-50°C, le mélange réactionnel est dilué avec un mélange d'eau (250ml) et d'éthylacétate (250 ml), puis maintenu sous agitation pendant 10 minutes. La phase organique est séparée et lavée avec de l'eau (4 fois par 125 ml). Le solvant est évaporé sous pression réduite (T bain 37°C ; 40 mbar). Une huile rouge (66,43 g) est obtenue.

Le produit secondaire de la réaction, le 3,3'-((2-hydroxypropane-1,3-diyl)bis(oxy))bis(2,4,6-triméthylbenzaldéhyde) est séparé du 2,4,6-triméthyl-3-(oxiran-2-ylméthoxy)benzaldéhyde par chromatographie sur colonne de silice (éluent : éthylacétate / éther de pétrole = 1 / 4 en volume). Après récupération des fractions contenant le 2,4,6-triméthyl-3-(oxiran-2-ylméthoxy)benzaldéhyde, les solvants sont évaporés sous pression réduite (T bain 36°C ; 21 mbar). De l'éther de pétrole (120 ml) est ajouté au résidu et la suspension est maintenue sous agitation à -18°C pendant 2 heures. Le précipité est filtré et lavé sur le filtre avec de l'éther de pétrole (40/60) (3 fois 25 ml) et enfin séché pendant 10-15 heures sous pression atmosphérique à température ambiante. Un solide blanc (40,04 g ; rendement massique de 75 %) avec un point de fusion de 52°C est obtenu. La pureté molaire est supérieure à 99 % (RMN ^{1}H).



[Table 4]

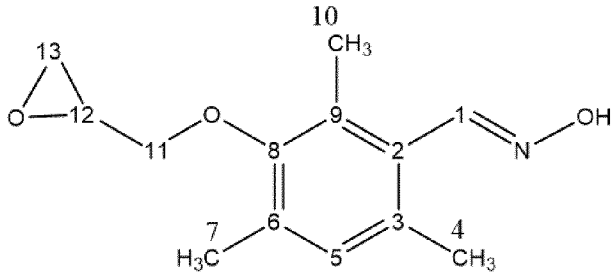
	δ ^{1}H (ppm)	δ ^{13}C (ppm)
1	10.37	193.3
2	/	131.1
3	/	132.8
4	2.4	19.2
5	6.94	131.3
6	/	136.3
7	2.2	16.1
8	/	153.4
9	/	135.7
10	2.4	11.7
11	3.50/4.00	73.4
12	3.29	49.6
13	2.60/2.76	42.9

Solvant DMSO

2.3.2 Synthèse de l'oxime 2,4,6-triméthyl-3-(oxiran-2-ylmethoxy)benzaldéhyde:

A une solution de 2,4,6-triméthyl-3-(oxiran-2-ylméthoxy)benzaldéhyde (46,70 g ; 0,212 mol) dans l'alcool éthylique (750 ml) est ajoutée à température ambiante une solution d'hydroxylamine (16,81 g ; 0,254 mol, 50 % dans l'eau, Aldrich) dans l'alcool éthylique (75 ml). Le milieu réactionnel est agité pendant 3 heures à 23°C (T bain), Après évaporation du solvant (T bain = 24°C ; 35 mbar), de l'éther de pétrole (40/60) (150 ml) est ajouté. Le précipité est filtré et lavé sur le filtre par l'éther de pétrole (100 ml). Le produit brut est solubilisé dans un mélange d'acétate d'éthyle (650 ml) et d'éther de pétrole (650 ml) à température ambiante et cette solution est filtrée sur une couche de silicagel (Ø 9 cm, 2,0 cm de SiO_2).

Les solvants sont évaporés (T bain = 22-24°C) et l'oxime 2,4,6-triméthyl-3-(oxiran-2-ylmethoxy)benzaldéhyde est séché sous pression atmosphérique à température ambiante. Un solide blanc (43,81 g ; rendement massique de 88 %) avec un point de fusion de 77 °C est obtenu. La pureté molaire est supérieure à 99 % (RMN ^{1}H).



[Table 5]

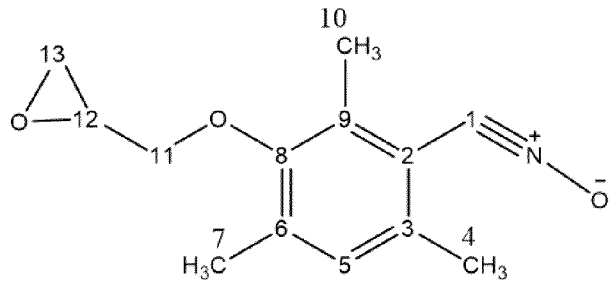
	δ ^{1}H (ppm)	δ ^{13}C (ppm)
1	8.2	147.3
2	/	129.1
3	/	129.2
4	2.18	20.1
5	6.85	130.2
6	/	130.3
7	2.15	15.7
8	/	153.1
9	/	131.7
10	2.18	13.1
11	3.48/3.96	73.3
12	3.27	49.6
13	2.60/2.76	42.8

Solvant DMSO

2.3.3 Synthèse de l'oxyde 2,4,6-triméthyl-3-(oxiran-2-ylméthoxy)benzonitrile (composé C) :

A une solution d'oxime 2,4,6-triméthyl-3-(oxiran-2-ylméthoxy)benzaldéhyde (17,00 g ; 0,072 mol) dans du dichlorométhane (350 ml) refroidie jusqu'à 3°C est ajoutée au goutte à goutte une solution aqueuse de NaOCl dans l'eau (62,9 g Cl actif/l) (126 ml) pendant 10-15 minutes. La température du milieu réactionnel reste comprise entre 3 et 5°C. Le milieu réactionnel est ensuite agité pendant 1 heure à température 3-5°C. La phase aqueuse est séparée et extraite avec

du dichlorométhane (25 ml). Les phases organiques réunies sont lavées avec de l'eau (3 fois 75 ml). Le solvant est évaporé à pression réduite (T bain = 22°C, 35 mbar). A ce résidu est additionné de l'éther de pétrole (40/60) (90 ml) et la suspension est maintenue sous agitation à température ambiante pendant 10-12 heures. Le précipité est filtré et lavé sur le filtre avec de l'éther de pétrole (3 fois par 30 ml) et enfin séché pendant 10-15 heures sous pression atmosphérique à température ambiante. Un solide blanc (15,12 g, rendement massique de 90 %) avec un point de fusion de 63°C est obtenu. La pureté molaire est supérieure à 99 % (RMN ^{1}H).



[Table 6]

	δ 1H (ppm)	δ 13C (ppm)
1	2.59/2.76	43.0
2	3.28	49.6
3	3.51/4.03	73.5
4	/	153.0
5	/	136.3
6	2.27	14.3
7	/	111.7
8	/	/
9	/	134.4
10	2.18	15.9
11	7.01	129.9
12	/	134.0
13	2.27	19.5

3. Obtention des élastomères diéniques modifiés

3.1 Caoutchouc naturel modifié avec le composé A

On incorpore 0,98 pce de l'oxyde de 3-méthoxy-4-(oxiran-2-ylméthoxoy)benzonitrile (soit une fraction molaire de 0,3 % mol), composé A obtenu selon le procédé décrit au paragraphe 2.1, de pureté RMN supérieure à 89 % mol, à 100 g de caoutchouc naturel sur un outil à cylindres (mélangeur externe à 30°C). Le mélange est homogénéisé quinze fois sur cet outil, puis mis en forme de plaques, avant de subir un traitement thermique à 100°C pendant 10 min sous presse à 10 bars de pression. L'analyse par RMN ^{1}H a permis de déterminer un taux molaire de greffage inférieur à 0,100 % mol avec un rendement molaire de greffage inférieur à 33 %.

3.2 Caoutchouc naturel modifié avec le composé B

On incorpore 1,06 pce d'oxyde de 2-(glycidyloxy)-1-naphtonitrile (soit une fraction molaire de 0,3 % mol), de pureté RMN de 95 % mol, composé B obtenu selon le procédé du paragraphe 2.2, à 100 g de caoutchouc naturel sur un outil à cylindres (mélangeur externe à 30°C). Le mélange est homogénéisé quinze fois sur cet outil, puis mis en forme de plaques avant de subir un traitement thermique à 100°C pendant 10 min sous presse à 10 bars de pression. L'analyse par RMN ^{1}H a permis de déterminer un taux molaire de greffage de 0,162 % mol avec un rendement molaire de greffage de 54 %.

3.3 Caoutchouc naturel modifié avec le composé C

On incorpore 1,03 pce d'oxyde 2,4,6-triméthyl-3-(oxiran-2-ylméthoxy)benzonitrile (soit une fraction molaire de 0,3 % mol), de pureté RMN de 99 % mol, composé C obtenu selon le procédé du paragraphe 2.3, à 100 g de caoutchouc naturel sur un outil à cylindres (mélangeur externe à 30°C). Le mélange est homogénéisé quinze fois sur cet outil, puis mis en forme de plaques avant de subir un traitement thermique à 100°C pendant 10 min sous presse à 10 bars de pression. L'analyse par RMN ^{1}H a permis de déterminer un taux molaire de greffage de 0,070 % mol avec un rendement molaire de greffage de 23 %.

3.4 Polyisoprène de synthèse modifié avec le composé A

On incorpore 0,98 pce de l'oxyde de 3-méthoxy-4-(oxiran-2-ylméthoxoy)benzonitrile (soit une fraction molaire de 0,3 % mol), composé A obtenu selon le procédé décrit au paragraphe 2.1, de pureté RMN supérieure à 89 % mol, à 100 g de polyisoprène de synthèse (contenant 99,35% en poids d'unité isoprène-1,4 cis et 0,65 % en poids d'unité isoprène 3,4 ; Mn=375000 g/mol et Ip=3,6 mesurés selon la méthode décrite ci-dessus) sur un outil à cylindres (mélangeur externe à 30°C). Le mélange est homogénéisé quinze fois sur cet outil, puis mis en forme de plaques avant de subir un traitement thermique à 100°C pendant 10 min sous presse à 10 bars

de pression. L'analyse par RMN ^{1}H a permis de déterminer un taux molaire de greffage de 0,150 % mol avec un rendement molaire de greffage de 50 %.

3.5 Polyisoprène de synthèse modifié avec le composé B

On incorpore 1,06 pce d'oxyde de 2-(glycidyloxy)-1-naphtonitrile (soit une fraction molaire de 0,3 % mol), de pureté RMN de 95 %mol, composé B obtenu selon le procédé du paragraphe 2.2, à 100 g de polyisoprène de synthèse (contenant 99,35% en poids d'unité isoprène-1,4 cis et 0,65 % en poids d'unité isoprène 3,4 ; Mn=375000 g/mol et Ip=3,6 mesurés selon la méthode décrite ci-dessus) sur un outil à cylindres (mélangeur externe à 30°C). Le mélange est homogénéisé quinze fois sur cet outil, puis mis en forme de plaques avant de subir un traitement thermique à 100°C pendant 10 min sous presse à 10 bars de pression. L'analyse par RMN ^{1}H a permis de déterminer un taux molaire de greffage de 0,145 % mol avec un rendement molaire de greffage de 48 %.

3.6 Polyisoprène de synthèse modifié avec le composé C

On incorpore 1,03 pce d'oxyde 2,4,6-triméthyl-3-(oxiran-2-ylméthoxy)benzonitrile (soit une fraction molaire de 0,3 % mol), de pureté RMN de 99 % mol, composé C obtenu selon le paragraphe 2.3, à 100 g de polyisoprène de synthèse (contenant 99,35% en poids d'unité isoprène-1,4 cis et 0,65 % en poids d'unité isoprène 3,4 ; Mn=375000 g/mol et Ip=3,6 mesurés selon la méthode décrite ci-dessus) sur un outil à cylindres (mélangeur externe à 30°C). Le mélange est homogénéisé quinze fois sur cet outil, puis mis en forme de plaques avant de subir un traitement thermique à 100°C pendant 10 min sous presse à 10 bars de pression. L'analyse par RMN ^{1}H a permis de déterminer un taux molaire de greffage de 0,200 % mol avec un rendement molaire de greffage de 67 %.

4. Ingrédients utilisés dans les compositions élastomériques

(1) Silice « Zeosil 1165MP » commercialisée par Solvay ;

(2) Bis[3-(triéthoxysilyl)propyl] tétrasulfure silane (TESPT) commercialisé par Evonik sous la référence « Si69 » ;

(3) Noir de carbone de grade N234 commercialisé par Cabot Corporation ;

(4) N-1,3-diméthylbutyl-N-phenyl-para-phénylènediamine commercialisé par Flexys sous la référence « Santoflex 6-PPD » ;

(5) 2,2,4-triméthyl-1,2-dihydroquinoline commercialisée par la société Flexys ;

(6) Oxyde de Zinc (grade industriel) commercialisé par la société Umicore ;

(7) Stéarine « Pristerene 4031 » commercialisée par la société Uniquema ;

(8) N-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfénamide commercialisé par Flexys sous la référence « Santocure CBS » ;

(9) caoutchouc naturel modifié par le composé B, obtenu selon le procédé décrit au paragraphe 3.2 ;

(10) caoutchouc naturel modifié par le composé C, obtenu selon le procédé décrit au paragraphe 3.3 ;

(11) caoutchouc naturel modifié par le composé A de l'invention, obtenu selon le procédé décrit au paragraphe 3.1 ;

(12) polyisoprène de synthèse modifié par le composé B, obtenu selon le procédé décrit au paragraphe 3.5 ;

(13) polyisoprène de synthèse modifié par le composé C, obtenu selon le procédé décrit au paragraphe 3.6 ;

(14) polyisoprène de synthèse modifiée par le composé A de l'invention, obtenu selon le procédé décrit au paragraphe 3.4 .

5. Essai 1

Cet essai a pour objet de montrer l'amélioration compromis de performance d'une composition élastomérique comprenant du caoutchouc naturel modifié par le composé de l'invention (composition C3) par rapport à une composition élastomérique témoin (composition T1) et à deux compositions élastomériques comparatives (composition C1 et C2).

Le taux des différents constituants de ces compositions exprimés en pce, partie en poids pour cent parties en poids d'élastomère, sont présentés dans le tableau 7.

[Table 7]

	T1	C1	C2	C3
Caoutchouc naturel non modifié	100	(-)	(-)	(-)
Caoutchouc naturel modifié avec le composé B (9)	(-)	100	(-)	(-)
Caoutchouc naturel modifié avec le composé C (10)	(-)	(-)	100	(-)

Caoutchouc naturel modifié avec le composé A (11)	(-)	(-)	(-)	100
Charge renforçante (1)	55	55	55	55
Agent de couplage (2)	5,5	5,5	5,5	5,5
Noir de carbone (3)	3	3	3	3
Antioxydant (4)	1,5	1,5	1,5	1,5
TMQ (5)	1	1	1	1
Paraffine	1	1	1	1
ZnO (6)	2,7	2,7	2,7	2,7
Acide stéarique (7)	2,5	2,5	2,5	2,5
CBS (8)	1,63	1,63	1,63	1,63
Soufre	1,33	1,33	1,33	1,33

Les compositions élastomériques T1, C1 à C3 sont préparées de la manière suivante : on introduit dans un mélangeur interne « Polylab » de 85 cm^3, rempli à 70 % et dont la température initiale de cuve est d'environ 100°C, le caoutchouc naturel modifié par le composé B ou modifié par le composé C ou modifié par le composé A ou le caoutchouc naturel non modifié.

Ensuite, pour chacune des compositions élastomériques, on introduit la ou les charges renforçantes, l'agent de couplage de la charge avec l'élastomère diénique, puis après une à deux minutes de malaxage, les divers autres ingrédients à l'exception du système de vulcanisation. On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape, qui dure au total environ 5 à 6 minutes, jusqu'à atteindre une température maximale de tombée de 160°C.

On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on ajoute le système de vulcanisation (soufre et l'accélérateur type sulfénamide) sur un mélangeur externe (homo-finisseur) à 25°C, en mélangeant l'ensemble (phase productive) pendant environ 5 à 6 minutes.

Les compositions élastomériques ainsi obtenues sont ensuite calandrées sous la forme de plaques (épaisseur de 2 à 3 mm) pour la mesure de leurs propriétés physiques ou mécaniques.

Les propriétés de caoutchouterie de ces compositions sont mesurées après cuisson à 150°C pendant 30 minutes. Les résultats obtenus sont portés dans le tableau 8.

[Table 8]

Compositions	T1	C1	C2	C3
MA300/MA100 à 23°C (en base 100)	100	125	99	133
MA300/MA100 à 100°C (en base 100)	100	125	107	129
Tan $(\delta)_{max\ à\ 60\ C°}$ (en base 100)	100	74	93	65
$G^*_{50\%\ retour\ à\ 60°C}$ (en base 100)	100	101	99	104

La composition élastomérique de l'invention C3 présente simultanément, par rapport aux compositions élastomériques témoin T1 et comparatives C1 et C2, une amélioration significative de l'indice de renforcement (MA300/M100) et une amélioration du compromis de performances résistance au roulement /rigidité (baisse de $tan(\delta)_{max\ à\ 60\ C°}$ et augmentation de $G^*_{50\%\ retour\ à\ 60°C}$).

5. Essai 2

Cet essai a pour objet de montrer l'amélioration compromis de performance d'une composition élastomérique comprenant un polyisoprène de synthèse modifié par le composé de l'invention (composition C6) par rapport à une composition élastomérique témoin (composition T2) et à deux compositions élastomériques comparatives (composition C4 et C5).

Le taux des différents constituants de ces compositions élastomériques exprimés en pce, partie en poids pour cent parties en poids d'élastomère, sont présentés dans le tableau 9.

[Table 9]

	T2	C4	C5	C6
Polyisoprène de synthèse non modifié	100	(-)	(-)	(-)
Polyisoprène de synthèse modifié avec le composé B (12)	(-)	100	(-)	(-)
Polyisoprène de synthèse modifié avec le composé C (13)	(-)	(-)	100	(-)
Polyisoprène de synthèse modifié avec le composé A (14)	(-)		(-)	100
Charge renforçante (1)	55	55	55	55
Agent de couplage (2)	5,5	5,5	5,5	5,5
Noir de carbone (3)	3	3	3	3
Antioxydant (4)	1,5	1,5	1,5	1,5

TMQ (5)	1	1	1	1
Paraffine	1	1	1	1
ZnO (6)	2,7	2,7	2,7	2,7
Acide stéarique (7)	2,5	2,5	2,5	2,5
CBS (8)	1,63	1,63	1,63	1,63
Soufre	1,33	1,33	1,33	1,33

Les compositions élastomériques T2, C4 à C6 sont préparées selon le procédé décrit ci-dessus pour les compositions élastomériques T1, C1 à C3.

Les propriétés de caoutchouterie de ces compositions élastomériques sont mesurées après cuisson à 150°C pendant 30 minutes. Les résultats obtenus sont portés dans le tableau 10.

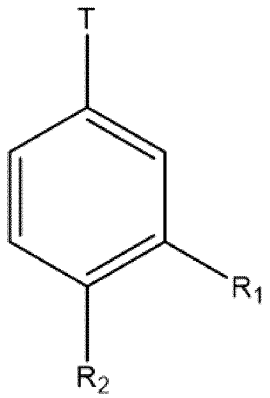
[Table 10]

Compositions	T2	C4	C5	C6
MA300/MA100 à 23°C (en base 100)	100	124	124	154
MA300/MA100 à 100°C (en base 100)	100	116	112	152
Tan $(\delta)_{max\ à\ 60\ C°}$ (en base 100)	100	60	90	60
$G^*_{50\%\ retour\ à\ 60°C}$ (en base 100)	100	87	87	93

La composition élastomérique de l'invention C6 présente simultanément, par rapport aux compositions élastomériques témoin T2 et comparatives C4 et C5 une amélioration significative de l'indice de renforcement (MA300/M100) et une amélioration du compromis de performances résistance au roulement /rigidité (baisse de $\tan(\delta)_{max\ à\ 60\ C°}$ et augmentation de $G^*_{50\%\ retour\ à\ 60°C}$).

Revendications

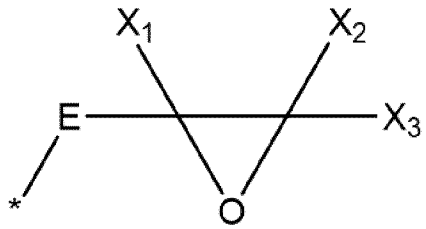
1. Composé de formule (I) suivante :



(I)

dans laquelle :

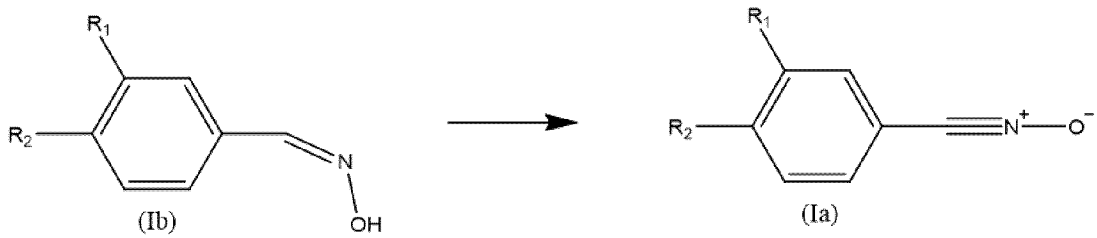
- T représente un groupement chimique choisi dans le groupe constitué par -CHO, -CH=NOH et $-CN^{+}-O^{-}$;
- R_1 représente un groupement chimique choisi dans le groupe constitué par $-OCH_3$, $-OCH_2CH_3$ et $-OR_3$;
- R_2 représente un groupement chimique choisi dans le groupe constitué par $-OCH_3$ et $-OR_3$;
- à la condition que R_1 ou R_2 soit $-OR_3$;
- R_3 représente un groupement chimique de formule (II) :



(II)

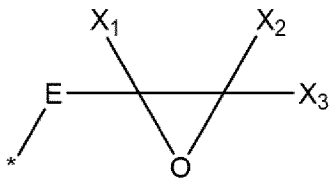
  - dans laquelle E représente un groupe hydrocarboné divalent en C1-C12 comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ;
  - X_1, X_2, X_3, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un alkyle en C1-C6 ou un aryle en C6-C14 ;
  - le symbole * représente le rattachement du groupement de formule (II) à l'atome d'oxygène.

2. Composé de formule (I) selon la revendication 1, dans lequel R_1 représente un groupement chimique choisi dans le groupe constitué par $-OCH_3$ et $-OCH_2CH_3$; et R_2 est $-OR_3$.
3. Composé de formule (I) selon la revendication 1 ou 2, dans lequel T est -CHO.
4. Composé de formule (I) selon la revendication 1 ou 2, dans lequel T est -CH=NOH.
5. Composé de formule (I) selon la revendication 1 ou 2, dans lequel T est $-CN^+-O^-$.
6. Composé de formule (I) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel E représente un alcanediyle en C1-C12, de préférence un alcanediyle en C1-C10, plus préférentiellement un alcanediyle en C1-C9, plus préférentiellement encore E est choisi dans le groupe constitué par le méthanediyle, l'éthanediyle et le propanediyle.
7. Composé de formule (I) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel X_1, X_2, X_3, identiques ou différents, sont choisis dans le groupe constitué par l'atome d'hydrogène, les alkyles en C1-C6 et le phényle.
8. Composé de formule (I) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel X_1, X_2, X_3, identiques, sont un atome d'hydrogène.
9. Procédé de préparation d'un composé de formule (Ia), ledit procédé comprenant au moins une réaction d'un composé de formule (Ib) avec un agent oxydant en présence d'au moins un solvant organique SL1 selon le schéma réactionnel suivant :



avec

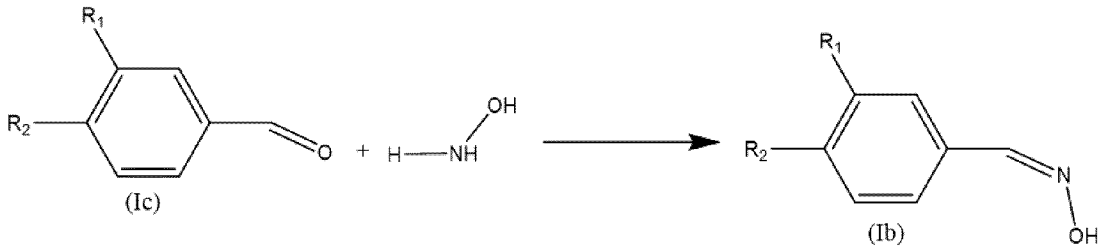
- R_1 représente un groupement chimique choisi dans le groupe constitué par $-OCH_3$, $-OCH_2CH_3$, et $-OR_3$;
- R_2 représente un groupement chimique choisi dans le groupe constitué par $-OCH_3$ et $-OR_3$;
- à la condition que R_1 ou R_2 soit $-OR_3$;
- R_3 représente un groupement chimique de formule (II)



(II)

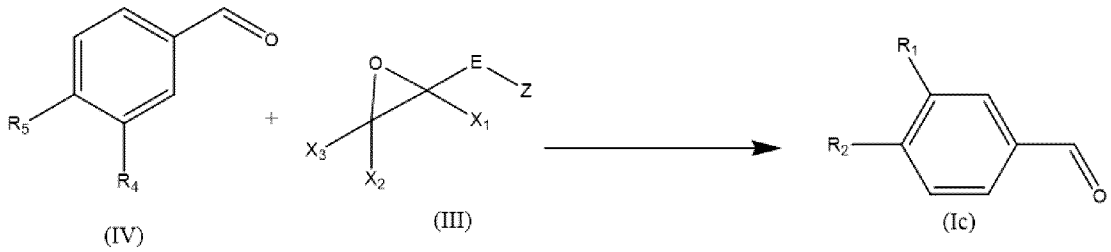
- dans laquelle E représente un groupe hydrocarboné divalent en C1-C12 comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ;
- X_1, X_2, X_3, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un alkyle en C1-C6 ou un aryle en C6-C14 ;
- le symbole * représente le rattachement du groupement de formule (II) à l'atome d'oxygène.

10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel ledit agent oxydant est choisi parmi l'hypochlorite de sodium, le N-bromosuccinimide en présence d'une base, le N-chlorosuccinimide en présence d'une base, et l'eau oxygénée en présence d'un catalyseur.
11. Procédé selon la revendication 9 ou 10, dans le solvant organique SL1 est choisi parmi les solvants chlorés et les solvants de type ester, éther et alcool.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, comprenant en outre une étape de réaction d'un composé de formule (Ic) avec de l'hydroxylamine selon le schéma réactionnel suivant :



avec R_1 et R_2 tels que définis à la revendication 9.

13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel l'hydroxylamine est mise en contact avec le composé de formule (Ic) sous la forme d'un sel d'hydroxylamine en présence d'une base.
14. Procédé selon la revendication 12 ou 13 comprenant en outre une étape de réaction d'un composé de formule (IV) avec un composé de formule (III) en présence d'au moins un agent de transfert de phase et à une température allant de 10°C à 120°C, préférentiellement 30°C à 100°C selon le schéma réactionnel suivant :



(IV) (III) (Ic)

- avec pour le composé de formule (IV) :
  - R_4 représente un groupement chimique choisi dans le groupe constitué par $-OCH_3$, $-OCH_2CH_3$ et -OH ;
  - R_5 représente un groupement chimique choisi dans le groupe constitué par $-OCH_3$ et -OH ; et
  - à la condition que R_4 ou R_5 soit -OH ;
- avec pour le composé de formule (III) :
  - E représente un groupe hydrocarboné divalent en C1-C12 comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ; et
  - X_1, X_2, X_3, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un alkyle en C1-C6 ou un aryle en C6-C14 ; et
  - Z représente un groupe nucléofuge ;
- avec pour le composé de formule (Ic) : R_1 et R_2 tels que définis à la revendication 9.

15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel l'agent de transfert de phase est parmi les sels de phosphonium, les sels d'ammonium et leurs mélanges.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2022/086556

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 303/23(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2019102128 A1 (COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN [FR]) 31 May 2019 (2019-05-31) cited in the application page 10, compound D-1; page 1, lines 4-27; claims 1-8, 14, 17-23; examples	1-15
X	GUPTA RAJIVE ET AL. "Design and synthesis of 4-[(substituted aminohydroxypropyloxy)phenyl]-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylates as vasodilators/beta-adrenoceptor antagonists" *INDIAN JOURNAL OF CHEMISTRY, SECTION B,* Vol. 35B, No. 9, 1996, pages 985-987 ISSN: 0376-4699, XP009537693 scheme page 985, compound 1d; scheme page 986, compound 4	1-3,6-8
X	MACIEJEWSKI M. ET AL. "Regioselective cleavage of 2-aryloxymethyloxiranes to 3-aryloxy-1-halogenopropan-2-ols" *POLISH JOURNAL OF CHEMISTRY,* Vol. 83, No. 4, 2009, pages 595-604 XP009537692 table 1; compounds 3f, 3g	1-3,6-8

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
26 January 2023	**06 February 2023**

Name and mailing address of the ISA/EP	Authorized officer
European Patent Office **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	**Ladenburger, Claude** Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DING XIAO-MIN ET AL. "Biomass-derived dynamic covalent epoxy thermoset with robust mechanical properties and facile malleability" *CHINESE CHEMICAL LETTERS*, Vol. 33, No. 6, 29 October 2021 (2021-10-29), pages 3245-3248, [retrieved on 2021-10-29] DOI: 10.1016/J.CCLET.2021.10.079 ISSN: 1001-8417, XP087065005 scheme 1, compound GEP	1,3,6-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2022/086556

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2019102128 A1	31 May 2019	CN 111372923 A	03 July 2020
		EP 3713924 A1	30 September 2020
		US 2021171670 A1	10 June 2021
		WO 2019102128 A1	31 May 2019

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2022/086556

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C07D303/23

ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

C07D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2019/102128 A1 (COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN [FR]) 31 mai 2019 (2019-05-31) cité dans la demande page 10, composé D-1; page 1, lignes 4-27; revendications 1-8, 14, 17-23; exemples	1-15

-/--

[x] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[x] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent;; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent;; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
26 janvier 2023	06/02/2023

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Ladenburger, Claude

1

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	GUPTA RAJIVE ET AL: "Design and synthesis of 4-[(substituted aminohydroxypropyloxy)phenyl]-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylates as vasodilators/beta-adrenoceptor antagonists", INDIAN JOURNAL OF CHEMISTRY, SECTION B, vol. 35B, no. 9, 1996, pages 985-987, XP009537693, ISSN: 0376-4699 schéma page 985, composé 1d; schéma page 986, composé 4	1-3,6-8
X	MACIEJEWSKI M. ET AL: "Regioselective cleavage of 2-aryloxymethyloxiranes to 3-aryloxy-1-halogenopropan-2-ols", POLISH JOURNAL OF CHEMISTRY, vol. 83, no. 4, 2009, pages 595-604, XP009537692, tableau 1; composés 3f, 3g	1-3,6-8
X	DING XIAO-MIN ET AL: "Biomass-derived dynamic covalent epoxy thermoset with robust mechanical properties and facile malleability", CHINESE CHEMICAL LETTERS, vol. 33, no. 6, 29 octobre 2021 (2021-10-29), pages 3245-3248, XP087065005, ISSN: 1001-8417, DOI: 10.1016/J.CCLET.2021.10.079 [extrait le 2021-10-29] schéma 1, composé GEP	1,3,6-8

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2022/086556

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2019102128 A1	31-05-2019	CN 111372923 A	03-07-2020
		EP 3713924 A1	30-09-2020
		US 2021171670 A1	10-06-2021
		WO 2019102128 A1	31-05-2019