

(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  
20 décembre 2001 (20.12.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 01/96445 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C08G 77/26, 77/388

(74) Mandataire : TROLLIET, Maurice; Rhodia Services,  
Direction de la Propriété Industrielle, Centre de Recherches  
de Lyon - BP 62, F-69192 Saint-Fons (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR01/01858

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Date de dépôt international : 14 juin 2001 (14.06.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
00/07699 16 juin 2000 (16.06.2000) FR

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasi-  
en (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-  
DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, Quai Alphonse Le Gallo,  
F-92512 Boulogne Billancourt Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

Publiée :

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : GUEN-  
NOUNI, Nathalie [FR/FR]; La Clairière, 5, rue de la  
Fondation Dorothee Petit, F-69540 Irigny (FR). LE-  
BRUN, Jean-Jacques [FR/FR]; Centre Hospitalier  
Lyon-Sud, Chemin du Grand Revoyet, F-69310 Pierre  
Bénite (FR).

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: NOVEL ORGANOSILICON COMPOUNDS COMPRISING A MULTIFUNCTIONAL POLYORGANOSILOXANE BEARING AT LEAST AN ACTIVATED IMIDE-TYPE DOUBLE ETHYLENE BOND AND METHODS FOR PREPARING SAME

(54) Titre : NOUVEAUX COMPOSES ORGANOSILICIQUES COMPRENANT UN POLYORGANOSILOXANE MULTIFONCTIONNEL PORTEUR D'AU MOINS UNE DOUBLE LIAISON ETHYLENIQUE ACTIVEE DE TYPE IMIDE ET LEURS PROCEDES DE PREPARATION

(57) Abstract: The invention concerns novel organosilicon compounds comprising a multifunctional polyorganosiloxane (POS) comprising, per molecule, and bound to silicon atoms, at least a hydroxyl radical and/or at least an alkoxy radical and at least a group containing an activated double ethylene bond consisting in a maleimide group. The invention also concerns functionalizing methods resulting in said POS, in particular consisting in reacting an organosilane bearing a maleamic acid function and at least two alkoxy functions with a polysilazane. Said compounds comprising a multifunctional POS are capable of exhibiting interesting properties, for example, as coupling agent (white filler-elastomer) in rubber compositions based on isoprene elastomer(s) comprising a white filler as reinforcing filler.

(57) Abrégé : Le domaine de la présente invention est celui de nouveaux composés organosiliciques comprenant un polyorganosiloxane (en abrégé POS) multifonctionnel comportant, par molécule, et attachés à des atomes de silicium, d'une part au moins un radical hydroxyle et/ou au moins un radical alkoxy et d'autre part au moins un groupe contenant une double liaison éthylénique activée consistant dans un groupe maléimide. La présente invention concerne encore des procédés de fonctionnalisation permettant de conduire aux POS visés ci-dessus, consistant notamment à faire réagir un organosilane porteur d'une fonction acide maléamique et d'au moins deux fonctions alkoxy avec un polysilazane. Les composés comprenant un POS multifonctionnel tel que visé ci-dessus, sont aptes à présenter des propriétés intéressantes, par exemple, comme agent de couplage (charge blanche-élastomère) dans les compositions de caoutchouc à base d'élastomère(s) isoprène(s) comprenant une charge blanche à titre de charge renforçante.

WO 01/96445 A1

NOUVEAUX COMPOSES ORGANOSILICIQUES COMPRENANT UN  
POLYORGANOSILOXANE MULTIFONCTIONNEL PORTEUR D'AU MOINS UNE  
DOUBLE LIAISON ETHYLENIQUE ACTIVEE DE TYPE IMIDE ET LEURS PROCEDES  
DE PREPARATION

5 Le domaine de la présente invention est celui de nouveaux composés organosiliciques comprenant un polyorganosiloxane (en abrégé POS) multifonctionnel comportant, par molécule, et attachés à des atomes de silicium, d'une part au moins un radical hydroxyle et/ou au moins un radical alkoxy et d'autre part au moins un groupe contenant une double liaison éthylénique activée consistant dans un groupe maléimide.  
10 La présente invention concerne encore des procédés de fonctionnalisation permettant de conduire aux POS visés ci-dessus.

Les composés comprenant un POS multifonctionnel tel que visé ci-dessus, sont aptes à présenter des propriétés intéressantes, par exemple, comme agent de couplage (charge blanche-élastomère) dans les compositions de caoutchouc à base  
15 d'élastomère(s) isoprénique(s) comprenant une charge blanche à titre de charge renforçante.

Le principe de la multifonctionnalisation de POS est décrit, par exemple, dans le document WO-A-96/16125 au nom de la Demanderesse qui divulgue la préparation de POS multifonctionnels porteurs de motifs fonctionnels  $\equiv\text{Si-O-alkyle}$  et de motifs  
20 fonctionnels  $\equiv\text{Si-W}$  où W est notamment un groupe hydrocarboné en  $\text{C}_2 - \text{C}_{30}$ , un groupe alkényle simple, un groupe cycloaliphatique insaturé ou un groupe mercaptoalkyle.

Poursuivant des travaux dans le domaine de la multifonctionnalisation, la Demanderesse a maintenant trouvé, et c'est ce qui constitue le premier objet de l'invention, de nouveaux POS multifonctionnels porteurs, outre d'au moins un radical  
25 alkoxy et/ou hydroxyle, d'au moins un groupe maléimide.

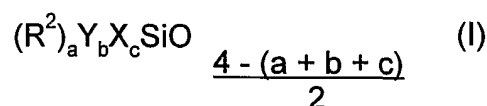
Le groupe maléimide s'avère être une fonction intéressante dans les processus chimiques au sein desquels interviennent notamment des réactions vis-à-vis d'espèces actives telles que par exemple un radical hydrocarboné  $\text{C}\bullet$ , un radical mercaptoalkyle  $\text{RS}\bullet$ , un anion mercaptoalkyle  $\text{RS}^-$ , et des réactions de cycloaddition (ènes" réactions).

30 La revue de l'art antérieur fait apparaître que les méthodes de synthèse permettant d'accéder aux fonctions maléimides sont variées. Cependant, la Demanderesse a constaté que les méthodes de synthèse habituellement proposées, quand on les applique à la chimie des silicones, peuvent ne pas offrir des rendements de fonctionnalisation satisfaisants dans le cas, qui est fréquent, où les conditions opératoires  
35 utilisées viennent modifier de façon importante le squelette silicone et minimiser d'autant, par voie de conséquence, la sélectivité de la méthode de synthèse ; on trouve ces

inconvenients pour les procédés décrits, notamment, dans les documents FR-A-2 295 959 et FR-A-2 308 126. Un autre objet de la présente invention est donc de fournir des procédés de préparation de POS porteurs de fonction(s) maléimide(s) qui sont aisés à mettre en œuvre et procurant l'avantage indéniable de pouvoir conduire à des POS fonctionnalisés avec des sélectivités, des stabilités et des rendements se situant à un niveau d'excellence non encore atteint jusqu'ici.

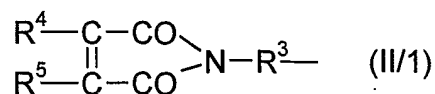
### PREMIER OBJET DE L'INVENTION

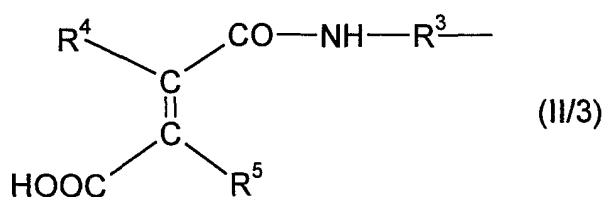
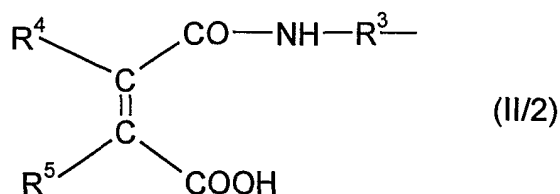
En conséquence, la présente invention, prise dans son premier objet, concerne des composés organosiliciques qui comprennent des POS multifonctionnels contenant des motifs semblables ou différents de formule :



dans laquelle :

- (1) les symboles  $R^2$ , identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbones, un radical cycloalkyle ayant de 5 à 8 atomes de carbone, et un radical phényle ; de manière préférée, les symboles  $R^2$  sont choisis parmi les radicaux : méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, n-pentyle, cyclohexyle et phényle ; de manière plus préférée, les symboles  $R^2$  sont des radicaux méthyles ;
- (2) les symboles Y, identiques ou différents, représentent chacun une fonction hydroxyle ou alkoxy  $R^1O$  où  $R^1$  représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 15 atomes de carbone ; de manière préférée, les symboles Y sont choisis parmi un radical hydroxyle et un radical alkoxy, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ; de manière plus préférée, les symboles Y sont choisis parmi un radical hydroxyle et un radical alkoxy, linéaire ou ramifié ayant de 1 à 3 atomes de carbone (c'est-à-dire méthoxy, éthoxy, propoxy et/ou isopropoxy) ;
- (3) les symboles X, identiques ou différents, représentent chacun une fonction portant une double liaison éthylénique activée, choisie parmi les radicaux ayant les formules (II/1), (II/2), (II/3) suivantes, et leurs mélanges :





5

- avec les conditions selon lesquelles :

- au moins une des fonctions X répond à la formule (II/1),
- quand, le cas échéant, on a un mélange de fonction(s) X de formule (II/1) avec des fonctions X de formules (II/2) et/ou (II/3), la fraction molaire de fonctions X de formules (II/2) et/ou (II/3) dans l'ensemble des fonctions X est en moyenne égale ou inférieure à 12 % en mole et, de préférence, à 5 % en mole,

10

- formules dans lesquelles :

- + R<sup>3</sup> est un radical divalent alkylène, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 15 atomes de carbone dont la valence libre est portée par un atome de carbone et est reliée à un atome de silicium, ledit radical R<sup>3</sup> pouvant être interrompu au sein de la chaîne alkylène par au moins un hétéroatome (comme l'oxygène et l'azote) ou au moins un groupement divalent comprenant au moins un hétéroatome (comme l'oxygène et l'azote), et en particulier par au moins un reste divalent de formule générale  $\overset{V1}{\text{reste}}\overset{V2}$  choisi parmi : -O-, -CO-, -CO-O-, -COO-cyclohexylène (éventuellement substitué par un radical OH)-, -O-alkylène (linéaire ou ramifié en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, éventuellement substitué par un radical OH ou COOH)-, -O-CO-alkylène (linéaire ou ramifié en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, éventuellement substitué par un radical OH ou COOH)-, -CO-NH-, -O-CO-NH-, et -NH-alkylène (linéaire ou ramifié en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-CO-NH- ; R<sup>3</sup> représente encore un radical aromatique divalent de formule générale  $\overset{V1}{\text{radical}}\overset{V2}$  choisi parmi : -phénylène(ortho, méta ou para)-alkylène (linéaire ou ramifié en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-, -phénylène(ortho, méta ou para)-O-alkylène (linéaire ou ramifié en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-, -alkylène(linéaire ou ramifié en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)- phénylène(ortho, méta ou para)-alkylène

25

- (linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-, et -alkylène (linéaire ou ramifié en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-phénylène (ortho, méta ou para)-O-alkylène (linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)- ; de manière préférée, le symbole R<sup>3</sup> représente un radical alkylène qui répond aux formules suivantes : -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-,  
 5 -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH(OH)-CH<sub>2</sub>- ; de manière plus préférée, R<sup>3</sup> est un radical -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- ou -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>- ; avec la précision selon laquelle, dans les définitions de R<sup>3</sup> qui précèdent, les restes et radicaux divalents mentionnés quand ils ne sont pas symétriques, peuvent être positionnés avec la valence v1 à gauche et à la valence v2 à droite ou inversement avec la valence v2 à  
 10 gauche et la valence v1 à droite ;
- + les symboles R<sup>4</sup> et R<sup>5</sup>, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical cyano ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ; de manière préférée, les symboles R<sup>4</sup> et R<sup>5</sup> sont choisis parmi un atome d'hydrogène, un atome de chlore, et les radicaux  
 15 méthyle, éthyle, n-propyle, n-butyle ; de manière plus préférée, ces symboles sont choisis parmi un atome d'hydrogène et un radical méthyle ;
- (4) les symboles a, b et c représentent chacun des nombres entiers ou fractionnaires choisis parmi :
- + a : 0, 1, 2 ou 3 ;  
 20 + b : 0, 1, 2 ou 3 ;  
 + c : 0 ou 1 ;  
 + la somme a + b + c étant différente de zéro et ≤ 3 ;
- (5) le taux de motifs R<sup>6</sup>SiO<sub>3/2</sub> (motifs "T") où R<sup>6</sup> est choisi parmi les radicaux répondant aux définitions de R<sup>2</sup>, Y et X, ce taux étant exprimé par le nombre, par molécule, de  
 25 ces motifs pour 100 atomes de silicium, est égal ou inférieur à 30 % et, de préférence, à 20 % ;
- (6) le taux de fonctions Y, exprimé par le nombre, par molécule, de fonctions Y pour 100 atomes de silicium, est au moins de 0,8 %, et, de préférence, se situe dans l'intervalle allant de 1 à 100 % ;
- 30 (7) le taux de fonctions X, exprimé par le nombre, par molécule, de fonctions X pour 100 atomes de silicium, est au moins de 0,4 %, et, de préférence, se situe dans l'intervalle allant de 0,8 à 100 %.

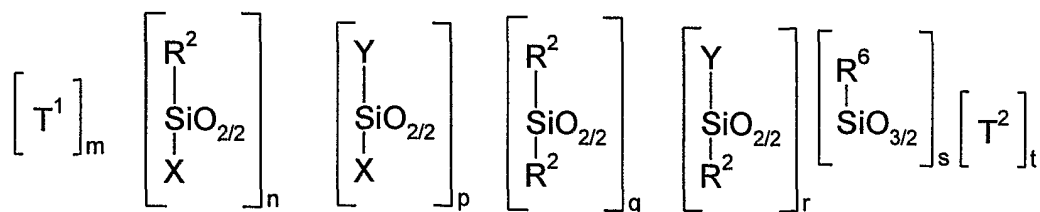
Compte-tenu des valeurs que peuvent prendre les symboles a, b et c et des précisions données au point (5), on doit comprendre que chaque POS multifonctionnel de  
 35 formule (I) peuvent présenter soit une structure linéaire soit une structure cyclique, soit un

mélange de ces structures, lesquelles structures pouvant présenter en outre une certaine quantité molaire de ramifications (motifs "T").

Il a été écrit ci-avant que l'invention s'intéresse à des composés organosiliciques "qui comprennent des POS multifonctionnels" ; cette expression doit être interprétée  
5 comme signifiant que chaque composé organosilicique faisant partie de la présente invention peut se présenter sous forme d'un POS multifonctionnel à l'état pur ou sous forme d'un mélange de pareil POS avec une quantité pondérale variable (généralement bien inférieure à 50 % dans le mélange) d'un autre (ou d'autres) composé(s) qui peut (peuvent) consister dans :

- 10 (i) l'un et/ou l'autre des réactifs de départ à partir desquels sont préparés les POS multifonctionnels, lorsque le taux de transformation desdits réactifs n'est pas complet ; et/ou
- (ii) le (ou les) produit(s) issu(s) d'une modification complète ou incomplète du squelette silicone du (ou des) réactif(s) de départ ; et/ou
- 15 (iii) le (ou les) produit(s) issu(s) d'une modification du squelette silicone du POS multifonctionnel souhaité, réalisée par une réaction de condensation, une réaction d'hydrolyse et de condensation et/ou une réaction de redistribution.

Pour être plus précis, sont compris dans la portée de l'invention les composés organosiliciques qui comprennent des POS multifonctionnels, choisis dans la famille des  
20 POS conformes à la formule (I), qui sont essentiellement linéaires et possèdent la formule moyenne suivante :



(III)

dans laquelle :

- (1') les symboles  $T^1$  sont choisis parmi les motifs  $HO_{1/2}$  et  $R^1O_{1/2}$ , où le radical  $R^1$  est tel que défini ci-avant ;
- 25 (2') les symboles  $T^2$ , identiques ou différents des symboles  $T^1$ , sont choisis parmi les motifs  $HO_{1/2}$ ,  $R^1O_{1/2}$  et le motif  $(R^2)_3SiO_{1/2}$ , où les radical  $R^1$  et  $R^2$  sont tels que définis ci-avant aux points (2) et (1) concernant la formule (I) ;
- (3') les symboles  $R^2$ , X et Y sont tels que définis ci-avant aux points (1), (3) et (2) concernant la formule (I) ;

(4') les symboles  $R^6$  sont choisis parmi les radicaux répondant aux définitions de  $R^2$ , X et Y ;

(5') les symboles m, n, p, q, r, s et t représentent chacun des nombres entiers ou fractionnaires qui répondent aux conditions cumulatives suivantes :

- 5
- m et t sont l'un et l'autre des nombres toujours différents de zéro dont la somme est égale à  $2 + s$ ,
  - n se situe dans l'intervalle allant de 0 à 100,
  - p se situe dans l'intervalle allant de 0 à 100,
  - q se situe dans l'intervalle allant de 0 à 100,
- 10
- r se situe dans l'intervalle allant de 0 à 100,
  - s se situe dans l'intervalle allant de 0 à 75,
  - quand  $n = 0$ , p est toujours un nombre différent de zéro et quand  $p = 0$ , n est toujours un nombre différent de zéro,
  - la somme  $n + p + q + r + s + t$  donnant le nombre total d'atomes de silicium se situe
- 15
- dans l'intervalle allant de 2 à 250,
  - le rapport  $100 s / (n + p + q + r + s + t)$  donnant le taux de motifs "T" est  $\leq$  à 30 et, de préférence, à 20,
  - le rapport  $100 (m + p + r + s \text{ [quand } R^6 = Y] + t) / (n + p + q + r + s + t)$  donnant le
- 20
- taux de fonctions Y (apportée par les motifs représentés par les symboles  $T^1$ ,  $T^2$  et Y) est  $\geq 1$  et, de préférence, va de 4 à 100,
  - le rapport  $100 (n + p + s \text{ [quand } R^6 = X]) / (n + p + q + r + s + t)$  donnant le taux de
- fonctions X est  $\geq 1$  et, de préférence, va de 2 à 100.

Comme composés organosiliciques qui sont préférentiellement visés, on peut citer ceux comprenant les oligomères et les polymères POS/1 essentiellement linéaires qui

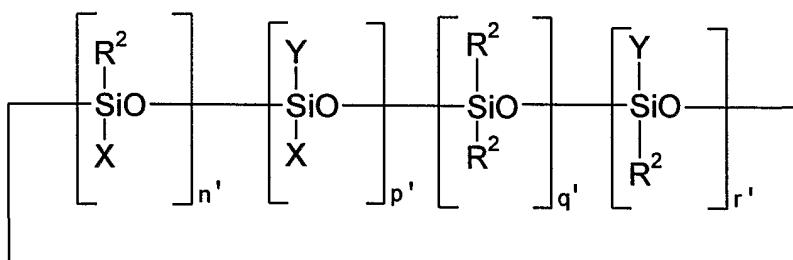
25

répondent à la formule (III) dans laquelle (on parlera alors, en abrégé, dans ce qui suit, de polymères POS/1 de type imide) :

- (1'') les symboles  $T^1$  sont définis comme indiqué ci-avant au point (1') ;
- (2'') les symboles  $T^2$ , sont définis comme indiqué ci-avant au point (2') ;
- (3'') les symboles  $R^2$ , X et Y sont définis comme indiqué ci-avant aux points (3') ;
- 30
- (4'') les symboles  $R^6$  sont définis comme indiqué ci-avant au point (4') ;
- (5'') les symboles m, n, p, q, r, s et t répondent aux conditions cumulatives suivantes :
- $m + t = 2 + s$ ,
  - n se situe dans l'intervalle allant de 0 à 50,
  - p se situe dans l'intervalle allant de 0 à 20,
- 35
- quand  $n = 0$ , p est au moins égale à 1 et quand  $p = 0$ , n est au moins égal à 1,
  - q se situe dans l'intervalle allant de 0 à 48,

- r se situe dans l'intervalle allant de 0 à 10,
  - s se situe dans l'intervalle allant de 0 à 1,
  - la somme  $n + p + q + r + s + t$  donnant le nombre total d'atomes de silicium se situe dans l'intervalle allant de 2 à 50,
- 5
- le rapport  $100 s / (n + p + q + r + s + t)$  donnant le taux de motifs "T" est  $\leq$  à 10,
  - le rapport  $100 (m + p + r + s \text{ [quand } R^6 = Y] + t) / (n + p + q + r + s + t)$  donnant le taux de fonctions Y (apportée par les motifs représentés par les symboles  $T^1$ ,  $T^2$  et Y) va de 4 à 100 et mieux de 10 à 100,
  - le rapport  $100 (n + p + s \text{ [quand } R^6 = X]) / (n + p + q + r + s + t)$  donnant le taux de fonctions X va de 10 à 100, et mieux de 20 à 100.
- 10

Sont compris encore dans la portée de l'invention, les composés organosiliciques qui comprennent des POS multifonctionnels, choisis dans la famille des POS conformes à la formule (I), qui sont cycliques et possèdent la formule moyenne suivante :



(III')

- 15 dans laquelle :
- (3''') les symboles  $R^2$ , X et Y sont tels que définis ci-avant aux points (1), (3) et (2) concernant la formule (I) ;
- (5''') les symboles  $n'$ ,  $p'$ ,  $q'$  et  $r'$  représentent chacun des nombres entiers ou fractionnaires qui répondent aux conditions cumulatives suivantes :
- 20
- $n'$  se situe dans l'intervalle allant de 0 à 9,
  - $p'$  se situe dans l'intervalle allant de 0 à 9,
  - quand  $n' = 0$ ,  $p'$  est au moins égal à 1,
  - quand  $p' = 0$ ,  $n'$  est au moins égal à 1 et  $r'$  est aussi au moins égal à 1,
  - $q'$  se situe dans l'intervalle allant de 0 à 9,
- 25
- $r'$  se situe dans l'intervalle allant de 0 à 2,
  - la somme  $n' + p' + q' + r'$  se situe dans l'intervalle allant de 3 à 10,
  - le rapport  $100 (p' + r') / (n' + p' + q' + r')$  donnant le taux de fonction Y va de 4 à 100,

- le rapport  $100 (n' + p') / (n' + p' + q' + r')$  donnant le taux de fonction X va de 10 à 100.

A noter que ces POS multifonctionnels cycliques peuvent être obtenus en mélange avec les POS multifonctionnels essentiellement linéaires de formule (III).

5

### SECOND OBJET DE L'INVENTION

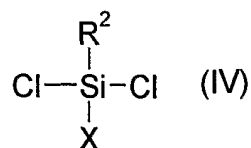
Le second objet de la présente invention concerne les procédés grâce auxquels les composés organosiliciques selon l'invention, comprenant les POS multifonctionnels conformes aux formules (I), (III) et (III'') données ci-avant, peuvent être préparés.

10 Ces procédés font intervenir notamment :

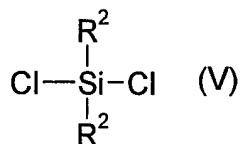
- une réaction d'hydrolyse et de condensation d'un dihalogénosilane ou d'un dialkoxysilane porteurs d'une fonction X, en présence éventuellement d'un dihalogénosilane ou d'un dialkoxysilane,
- une réaction de condensation entre un organosilane porteur d'une fonction X et d'au moins deux fonctions Y, et un POS linéaire  $\alpha,\omega$ -dihydroxylé,
- une réaction de redistribution et d'équilibration entre un organosilane porteur d'une fonction X et d'au moins deux fonctions Y et/ou halogéno, et un organocyclosiloxane pouvant éventuellement porté une ou plusieurs fonctions Y dans la chaîne,
- une réaction de couplage entre un organosilane porteur d'une fonction X de formule (II/2) et d'au moins deux fonctions Y, et un polysilazane,
- une réaction de couplage entre un POS précurseur, linéaire ou cyclique, porteur d'au moins une fonction Y et fonctionnalisé avec au moins un motif attaché à un atome de silicium notamment de type -alkylène (linéaire ou ramifié en  $C_2 - C_6$ )-OH, -alkylène (linéaire ou ramifié en  $C_2 - C_6$ )-NR<sup>6</sup>H ou -alkylène (linéaire ou ramifié en  $C_2 - C_6$ )-COOH, et un composé réactif capable de réagir avec le (ou les) motif(s) précité(s) pour donner naissance à la fonction X souhaitée.

20 Plus précisément, on prépare les composé organosiliciques comprenant les POS multifonctionnels conformes aux formules (I), (III) et (III') par un procédé qui consiste par exemple

30 (a) à hydrolyser en milieu aqueux un organosilane de formule :

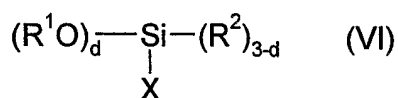


où les symboles  $R^2$  et X [qui possède la formule (II/1)] ont les définitions déjà données ci-avant, en opérant éventuellement en présence d'un organosilane de formule :

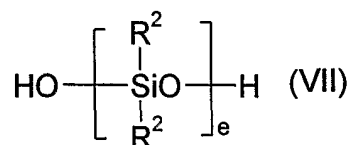


Pareil procédé est bien adapté pour préparer des composés organosiliciques comprenant des POS multifonctionnels de formule (III) où les symboles  $T^1$  et  $T^2$  représentent, l'un et l'autre, le motif  $HO_{1/2}$  et où d'une part  $p = r = s = 0$  et d'autre part  $q$  est soit égal à zéro [quand on hydrolyse le silane (IV) en absence du silane (V)], soit un nombre différent de zéro [quand on hydrolyse le silane (IV) en présence du silane (V)]. En ce qui concerne la manière pratique de mettre en œuvre ce procédé, on se reportera pour plus de détails au contenu de FR-A-2.514.013 ;

(b) à condenser, éventuellement en présence d'un catalyseur à base par exemple d'un carboxylate d'étain, un organosilane de formule :

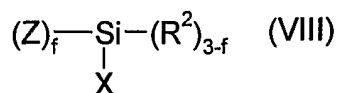


dans laquelle les symboles  $R^1$ ,  $R^2$  et X [qui possède la formule (II/1)] sont tels que définis ci-avant et  $d$  est un nombre choisi parmi 2 ou 3, avec un POS de formule :

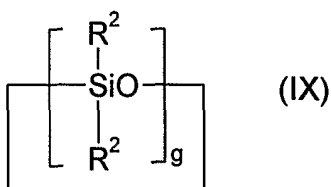


dans laquelle le symbole  $R^2$  est tel que défini ci-avant et  $e$  est un nombre entier ou fractionnaire allant de 2 à 50. Pareil procédé est bien adapté pour préparer des composés organosiliciques comprenant des POS multifonctionnels de formule (III) où les symboles  $T^1$  et  $T^2$  résident dans un mélange de motifs  $HO_{1/2}$  avec des motifs  $R^1O_{1/2}$  et où les symboles  $p$ ,  $r$  et  $s$  peuvent être différents de zéro quand  $d = 3$ , tandis que, quelle que soit la valeur de  $d$ ,  $q$  est différent de zéro. En ce qui concerne la manière pratique de mettre en œuvre ce procédé, on peut se reporter pour plus de détails au contenu de US-A-3.755.351 ;

(c) à réaliser une réaction de redistribution et équilibration, en présence d'un catalyseur approprié et d'eau, entre d'une part un organosilane de formule :



5 dans laquelle le symbole  $\text{R}^2$  et X [qui possède la formule (II/1)] sont tels que définis ci-avant, le symbole Z est choisi parmi les radicaux hydroxyle,  $\text{R}^1\text{O}$  et halogéno (comme par exemple le chlore) et f est un nombre choisi parmi 2 ou 3, et d'autre part un organocyclosiloxane de formule :



10

dans laquelle les symboles  $\text{R}^2$  sont tels que définis ci-avant et g est un nombre allant de 3 à 8, et éventuellement un POS dihydroxylé de formule (VII). Pareil procédé est bien adapté pour préparer encore des composés organosiliciques comprenant des POS de formule (III) où les symboles  $\text{T}^1$  et  $\text{T}^2$  représentent les motifs  $\text{HO}_{1/2}$  et le symbole q est

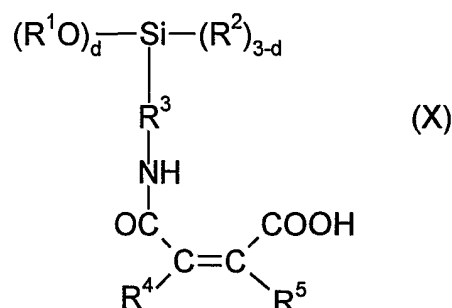
15 différent de zéro.

Les composés organosiliciques qui sont préférentiellement visés dans le cadre de l'invention sont ceux comprenant les polymères POS/1 de type imide. Un mode opératoire avantageux, pour préparer les composés organosiliciques comprenant les polymères POS/1 de type imide, correspond à un procédé (d) qui permet de préparer des

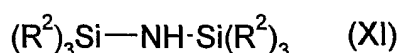
20 composés comprenant des polymères POS/1 de type imide dans la formule (III) desquels le symbole q est égal à zéro et consiste à réaliser les étapes (d1) et (d2) suivantes :

(d1) on fait réagir :

- un organosilane de formule (VI) où le symbole X représente la fonction de formule (II/2), c'est-à-dire un organosilane de formule :



- 5 - avec un disilazane de formule :



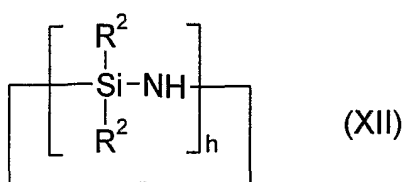
- formules dans lesquelles les symboles  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  et  $R^5$  sont des radicaux répondant aux définitions données aux points (1) à (3) concernant la formule (I), et  $d$  est un nombre choisi parmi 2 ou 3,
- 10 - cette réaction étant effectuée en présence d'un catalyseur, supporté ou non sur une matière minérale (comme par exemple une matière siliceuse), à base d'au moins un acide de Lewis, en opérant à la pression atmosphérique et à une température se situant dans l'intervalle allant de la température ambiante ( $23^\circ\text{C}$ ) à  $150^\circ\text{C}$ , et, de préférence, allant de  $60^\circ\text{C}$  à  $120^\circ\text{C}$  ;
- 15 (d2) on procède à la stabilisation du milieu réactionnel obtenu par traitement de ce dernier avec au moins un halogénosilane de formule  $(R^2)_3\text{Si-halogéno}$  où le reste halogéno est choisi de préférence parmi un atome de chlore ou brome, en opérant en présence d'au moins une base organique non nucléophile et non réactive vis-à-vis de la fonction imide formée in situ au cours de l'étape (d1).
- 20 Le disilazane est utilisé en quantité au moins égale à 0,5 mole pour 1 mole d'organosilane de départ et, de préférence, allant de 1 à 5 moles pour 1 mole d'organosilane.
- L'acide de Lewis préféré est le  $\text{ZnCl}_2$  et/ou  $\text{ZnBr}_2$  et/ou le  $\text{ZnI}_2$ . Il est utilisé en quantité au moins égale à 0,5 mole pour 1 mole d'organosilane et, de préférence, allant
- 25 de 1 à 2 moles pour 1 mole d'organosilane.
- La réaction est conduite en milieu hétérogène, de préférence en présence d'un solvant ou d'un mélange de solvants commun(s) aux réactifs organosiliciques. Les

solvants préférés sont du type polaire aprotique comme par exemple le chlorobenzène, le toluène, le xylène, l'hexane, l'octane, le décane. Les solvants plus préférentiellement retenus sont le toluène et le xylène.

5 Ce procédé (d) peut être mis en œuvre en suivant tout mode opératoire connu en soi. Un mode opératoire qui convient bien est le suivant : dans un premier temps, le réacteur est alimenté avec l'acide de Lewis, puis on coule progressivement une solution de l'organosilane dans tout ou partie du (ou des) solvant(s) ; dans un second temps, on porte le mélange réactionnel à la température choisie, puis on coule le disilazane qui peut éventuellement être engagé sous forme de solution dans une partie du (ou des) solvant(s) ; puis dans un troisième temps, le mélange réactionnel obtenu est traité avec au moins un halogénosilane en présence d'une ou plusieurs base(s) organique(s) en vue de sa stabilisation ; et finalement dans un quatrième temps, le milieu réactionnel stabilisé est filtré pour éliminer l'acide de Lewis et le sel formé in situ lors de la stabilisation, puis il est soumis à une dévolatilisation sous pression réduite pour éliminer le (ou les) solvant(s).

15 A propos de l'étape (d2) de stabilisation, le (ou les) halogénosilane(s) est (sont) utilisé(s) en quantité au moins égale à 0,5 mole pour 1 mole d'organosilane de départ et, de préférence, allant de 0,5 à 1,5 moles pour 1 mole d'organosilane. S'agissant des bases organiques, celles qui sont préférées sont en particulier des amines aliphatiques tertiaires (comme par exemple la N-méthylmorpholine, la triéthylamine, la triisopropylamine) et des amines cycliques encombrées (comme par exemple les tétraalkyl-2,2,6,6 pipéridines). La (les) base(s) organique(s) est (sont) utilisée(s) en quantité au moins égale à 0,5 mole pour 1 mole d'organosilane de départ et, de préférence, allant de 0,5 à 1,5 moles pour 1 mole d'organosilane.

25 Un second mode opératoire avantageux, utilisable pour préparer les composés organosiliciques comprenant les polymères POS/1 de type imide, correspond à un procédé (e) qui permet de préparer des composés comprenant des polymères POS/1 de type imide dans la formule (III) desquels le symbole q est différent de zéro et consiste à réaliser la seule étape (d1) définie comme indiqué ci-avant, mais dans laquelle le disilazane de formule (XI) a été remplacé par un polysilazane cyclique de formule :

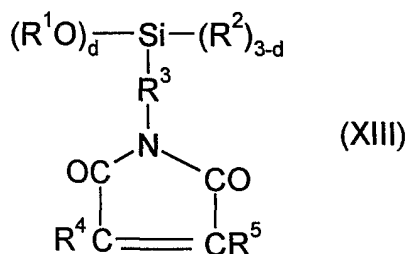


dans laquelle les symboles R<sup>2</sup> sont tels que définis ci-avant et h est un nombre allant de 3 à 8.

5 Ce procédé (e) peut être mis en œuvre en utilisant le mode opératoire qui convient bien, présenté ci-avant à propos de la mise en œuvre du procédé (d), et reposant sur la réalisation des seuls premiers temps, second temps et quatrième temps dont on a parlé ci-avant. A noter cependant que le polysilazane est utilisé en quantité au moins égale à 0,5/h mole pour 1 mole d'organosilane de départ et, de préférence, allant de 1/h à 5/h moles pour 1 mole d'organosilane (h étant le nombre de motifs silazane dans le polysilazane de formule (XII)).

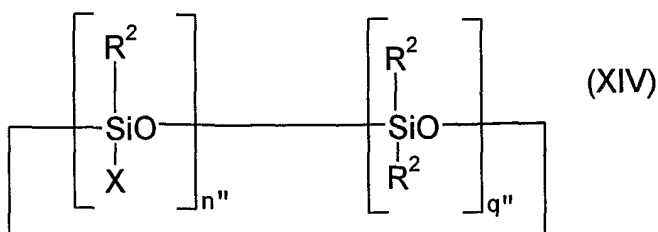
10 La réalisation des procédés (d) et (e) conduit à l'obtention d'un composé organosilicique qui peut se présenter sous la forme d'un POS multifonctionnel à l'état pur ou sous la forme d'un mélange d'un POS multifonctionnel avec une quantité pondérale variable (généralement bien inférieure à 50 % dans le mélange) d'un autre (ou d'autres) composé(s) qui peut (peuvent) consister par exemple dans :

- (i) une petite quantité de l'organosilane de départ de formule (X) n'ayant pas réagi ; et/ou
- (ii) une petite quantité de l'organosilane de formule :



20 formé par cyclisation directe de la quantité correspondante de l'organosilane de départ de formule (X) ; et/ou

- (iii) une petite quantité du POS monofonctionnel cyclique de formule :



25 dans laquelle :

- + les symboles  $R^2$  sont tels que définis ci-avant au points (1) concernant la formule (I),
- + les symboles X sont tels que définis ci-avant aux points (3) concernant la formule (I),
- 5 + les symboles  $n''$  et  $q''$  sont des nombres entiers ou fractionnaires répondant aux conditions cumulatives suivantes :
- $n''$  se situe dans l'intervalle allant de 1 à 9,
  - $q''$  se situe dans l'intervalle allant de 1 à 9,
  - la somme  $n'' + q''$  se situe dans l'intervalle allant de 3 à 10,
- 10 ledit POS monofonctionnel cyclique étant issu d'une modification du squelette silicone du POS multifonctionnel souhaité.

#### APPLICATION

Les composés organosiliciques selon l'invention, comprenant les POS multifonctionnels conformes aux formules (I), (III) et (III') données ci-avant, peuvent être utilisés avantageusement comme agent de couplage charge blanche-élastomère dans les compositions d'élastomère(s) de type caoutchouc, naturel(s) ou synthétique(s) à base d'élastomère(s) isoprénique(s), comprenant une charge blanche, notamment une matière siliceuse, à titre de charge renforçante, compositions qui sont destinées à la fabrication d'articles ou élastomère(s).

15

20

Les types d'articles en élastomère(s), où l'emploi d'un agent de couplage est le plus utile, sont ceux sujets notamment aux contraintes suivantes : des variations de températures et/ou des variations de sollicitation de fréquence importante en régime dynamique ; et/ou une contrainte statique importante ; et/ou une fatigue en flexion importante en régime dynamique. Des types d'articles sont par exemple : des bandes de convoyeur, des courroies de transmission de puissance, des tuyaux flexibles, des joints de dilatation, des joints d'appareils électroménagers, des supports jouant le rôle d'extracteurs de vibrations de moteurs soit avec des armatures métalliques, soit avec un fluide hydraulique à l'intérieur de l'élastomère, des câbles, des gaines de câbles, des semelles de chaussures et des galets pour téléphériques.

25

30

Il est connu de l'homme de l'art qu'il est nécessaire d'utiliser un agent de couplage, encore appelé agent de liaison, qui a pour fonction d'assurer la connexion entre la surface des particules de charge blanche et l'élastomère, tout en facilitant la dispersion de cette charge blanche au sein de la matrice élastomérique.

35 La Demanderesse a découvert lors de ses recherches que :

- des agents de couplage spécifiques consistant dans un composé comprenant un POS multifonctionnel conforme aux formules (I), (III) et (III'), porteur d'une part d'au moins un radical OH et/ou d'au moins un radical alkoxy et d'autre part d'au moins un groupe contenant une double liaison éthylénique activée de type maléimide,
- 5 - offrent des performances de couplage au moins équivalentes à celles liées à l'utilisation des alkoxy-silanes polysulfurés, notamment le TESPT ou tétrasulfure de bis 3-triéthoxysilylpropyle qui est généralement considéré aujourd'hui comme le produit apportant, pour des vulcanisats chargés à la silice, le meilleur compromis en terme de sécurité au grillage, de facilité de mise en œuvre et de pouvoir renforçant, mais dont
- 10 l'inconvénient connu est d'être fort onéreux (voir par exemple brevets US-A-5 652 310, US-A-5 684 171, US-A-5 684 172),
- lorsque lesdits agents de couplage spécifiques sont utilisés dans des compositions de caoutchouc à base d'élastomère(s) isoprénique(s).

Les compositions d'élastomère(s) comprennent :

- 15 - au moins un élastomère isoprénique,
- une charge blanche renforçante, et
- une quantité adéquate d'agent de couplage consistant dans le composé organosilicique comprenant le POS multifonctionnel qui a été défini ci-avant, porteur d'une part d'au moins un radical hydroxyle et/ou d'au moins un radical alkoxy et
- 20 d'autre part d'au moins une double liaison éthylénique activée de type maléimide.

Plus précisément, ces compositions comprennent (les parties sont données en poids) :

- pour 100 parties d'élastomère(s) isoprénique(s),
- de 10 à 150 parties de charge blanche, de préférence de 30 à 100 parties et
- 25 plus préférentiellement de 30 à 80 parties,
- une quantité d'agent de couplage ou de composé organosilicique qui apporte dans la composition de 0,5 à 15 parties de POS multifonctionnel, de préférence de 0,8 à 10 parties et plus préférentiellement de 1 à 8 parties.

De manière avantageuse, la quantité d'agent de couplage, choisie dans les zones

30 générale et préférentielles précitées, est déterminée de manière à ce qu'elle représente de 1 % à 20 %, de préférence de 2 à 15 %, plus préférentiellement de 3 à 8 %, par rapport au poids de la charge blanche renforçante.

Nous allons revenir dans ce qui suit sur les définitions, tour à tour, des élastomères isopréniques, et de la charge blanche renforçante.

35 Par élastomères isopréniques qui sont mis en œuvre pour les compositions de caoutchouc, on entend plus précisément :

- (1) les polyisoprènes de synthèse obtenus par homopolymérisation de l'isoprène ou méthyl-2 butadiène-1,3 ;
- (2) les polyisoprènes de synthèse obtenus par copolymérisation de l'isoprène avec un ou plusieurs monomères insaturés éthyléniquement choisis parmi :
- 5 - (2.1) les monomères diènes conjuguées, autres que l'isoprène, ayant de 4 à 22 atomes de carbone, comme par exemple : le butadiène-1,3, le diméthyl-2,3 butadiène-1,3, le chloro-2 butadiène-1,3 (ou chloroprène), le phényl-1 butadiène-1,3, le pentadiène-1,3, l'hexadiène-2,4 ;
- (2.2) les monomères vinyliques aromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone, comme  
10 par exemple : le styrène, l'ortho-, méta- ou paraméthylstyrène, le mélange commercial "vinyl-toluène", le paratertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène ;
- (2.3) les monomères nitriles vinyliques ayant de 3 à 12 atomes de carbone, comme par exemple l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile ;
- 15 - (2.4) les monomères esters acryliques dérivés de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique avec des alcanols ayant de 1 à 12 atomes de carbone, comme par exemple l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate  
20 d'isobutyle ;
- (2.5) un mélange de plusieurs des monomères précités (2.1) à (2.4) entre eux ; les polyisoprènes copolymères contenant entre 99 % et 20 % en poids d'unités isopréniques et entre 1 % et 80 % en poids d'unités diéniques, vinyliques aromatiques, nitriles vinyliques et/ou esters acryliques, et consistant par exemple dans le  
25 poly(isoprène-butadiène), le poly(isoprène-styrène) et le poly(isoprène-butadiène-styrène) ;
- (3) le caoutchouc naturel ;
- (4) les copolymères obtenus par copolymérisation d'isobutène et d'isoprène (caoutchouc butyle), ainsi que les versions halogénées, en particulier chlorées ou bromée, de ces  
30 copolymères ;
- (5) un mélange de plusieurs des élastomères précités (1) à (4) entre eux ;
- (6) un mélange contenant une quantité majoritaire (allant de 51 % à 99,5 % et, de préférence, de 70 % à 99 % en poids) d'élastomère précité (1) ou (3) et une quantité minoritaire (allant de 49 % à 0,5 % et, de préférence, de 30 % à 1 % en poids) d'un  
35 ou plusieurs élastomères diéniques autres qu'isopréniques.

Par élastomère diénique autre qu'isoprénique, on entend de manière connue en soi : les homopolymères obtenus par polymérisation d'un des monomères diènes

conjugués définis ci-avant au point (2.1), comme par exemple le polybutadiène et le polychloroprène ; les copolymères obtenus par copolymérisation d'au moins deux des diènes conjugués précités (2.1) entre eux ou par copolymérisation d'un ou plusieurs des diènes conjugués précités (2.1) avec un ou plusieurs monomères insaturés précités (2.2), (2.3) et/ou (2.4), comme par exemple le poly(butadiène-styrène) et le poly(butadiène-acrylonitrile).

A tire préférentiel, on fait appel à un ou plusieurs élastomères isopréniques choisis parmi : (1) les polyisoprènes de synthèse homopolymères ; (2) les polyisoprènes de synthèse copolymères consistant dans le poly(isoprène-butadiène), le poly(isoprène-styrène) et le poly(isoprène-butadiène-styrène) ; (3) le caoutchouc naturel ; (4) le caoutchouc butyle ; (5) un mélange des élastomères précités (1) à (4) entre eux ; (6) un mélange contenant une quantité majoritaire d'élastomère précité (1) ou (3) et une quantité minoritaire d'élastomère diénique autre qu'isoprénique consistant dans le polybutadiène, le polychloroprène, le poly(butadiène-styrène) et le poly(butadiène-acrylonitrile).

A titre plus préférentiel, on fait appel à un ou plusieurs élastomères isopréniques choisis parmi : (1) les polyisoprènes de synthèse homopolymères ; (3) le caoutchouc naturel ; (5) un mélange des élastomères précités (1) et (3) ; (6) un mélange contenant une quantité majoritaire d'élastomère précité (1) ou (3) et une quantité minoritaire d'élastomère diénique autre qu'isoprénique consistant dans le polybutadiène et le poly(butadiène-styrène).

Dans le présent mémoire, on entend définir par l'expression "charge blanche renforçante", une charge "blanche" (c'est-à-dire inorganique ou minérale), parfois appelée charge "claire", capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen que celui d'un agent de couplage, une composition d'élastomère(s) de type caoutchouc, naturels(s) ou synthétique(s).

L'état physique sous lequel se présente la charge blanche renforçante est indifférent, c'est-à-dire que ladite charge peut se présenter sous forme de poudre, de micro perles, de granulés ou de billes.

De manière préférentielle, la charge blanche renforçante consiste dans la silice, l'alumine ou un mélange de ces deux espèces.

De manière plus préférentielle, la charge blanche renforçante consiste dans la silice, prise seule ou en mélange avec de l'alumine.

A titre de silice susceptible d'être mise en œuvre conviennent toutes les silices précipitées ou pyrogénées connues de l'homme de l'art présentant une surface spécifique BET  $\leq$  à 450 m<sup>2</sup>/g. On préfère les silices de précipitation, celles-ci pouvant être classiques ou hautement dispersibles.

5 Par silice hautement dispersible, on entend toute silice ayant une aptitude à la désagglomération et à la dispersion dans une matrice polymérique très importante observable par microscopie électronique ou optique, sur coupes fines. Comme exemples non limitatifs de silices hautement dispersibles on peut citer celles ayant une surface spécifique CTAB égale ou inférieure à 450 m<sup>2</sup>/g et particulièrement celles décrites dans  
10 le brevet US-A-5 403 570 et les demandes de brevets WO-A-95/09127 et WO-A-95/09128 dont le contenu est incorporé ici. Conviennent aussi les silices précipitées traitées telles que par exemple les silices "dopées" à l'aluminium décrite dans la demande de brevet EP-A-0 735 088 dont le contenu est également incorporé ici.

A titre plus préférentiel, conviennent bien les silices de précipitation ayant :

- 15 - une surface spécifique CTAB allant de 100 à 240 m<sup>2</sup>/g, de préférence de 100 à 180 m<sup>2</sup>/g,  
- une surface spécifique BET allant de 100 à 250 m<sup>2</sup>/g, de préférence de 100 à 190 m<sup>2</sup>/g,  
- une prise d'huile DOP inférieure à 300ml/100 g, de préférence allant de 200 à  
20 295 ml/100 g,  
- un rapport spécifique BET/surface spécifique CTAB allant de 1,0 à 1,6.

Bien entendu par silice, on entend également des coupages de différentes silices. La surface spécifique CTAB est déterminée selon la méthode NFT 45007 de novembre 1987. La surface spécifique BET est déterminée selon la méthode de BRUNAUER,  
25 EMMET, TELLER décrite dans "The Journal of the American Chemical Society, vol. 80, page 309 (1938)" correspondant à la norme NFT 45007 de novembre 1987. La prise d'huile DOP est déterminée selon la norme NFT 30-022 (mars 1953) en mettant en œuvre le dioctylphtalate.

A titre d'alumine renforçante, on utilise avantageusement une alumine hautement  
30 dispersible ayant :

- une surface spécifique BET allant de 30 à 400 m<sup>2</sup>/g, de préférence de 80 à 250 m<sup>2</sup>/g,  
- une taille moyenne de particules au plus égale à 500 nm, de préférence au plus égale à 200 nm, et  
- un taux élevé de fonctions réactives de surface Al-OH,  
35 telle que décrite dans le document EP-A-0 810 258.

Comme exemples non limitatifs de pareilles alumines renforçantes, on citera notamment les alumines A125, CR125, D65CR de la société BAÏKOWSKI.

Bien entendu les compositions de type caoutchouc contiennent en outre tout ou partie des autres constituants et additifs auxiliaires habituellement utilisés dans le domaine des compositions d'élastomère(s) et de caoutchouc(s).

Ainsi, on peut mettre en œuvre tout ou partie des autres constituants et additifs  
5 suivants :

- s'agissant du système de vulcanisation, on citera par exemple :
  - des agents de vulcanisation choisis parmi le soufre ou des composés donneurs de soufre, comme par exemple des dérivés de thiurame ;
  - des accélérateurs de vulcanisation, comme par exemple des dérivés de  
10 guanidine, des dérivés de thiazoles ou des dérivés de sulfénamides ;
  - des activateurs de vulcanisation comme, par exemple l'oxyde de zinc, l'acide stéarique et le stéarate de zinc ;
- s'agissant d'autre(s) additif(s), on citera par exemple :
  - une charge renforçante conventionnelle comme le noir de carbone (dans ce  
15 cas, la charge blanche renforçante mise en œuvre constitue plus de 50 % du poids de l'ensemble charge blanche renforçante + noir de carbone) ;
  - une charge blanche conventionnelle peu ou non renforçante comme par exemple des argiles, la bentonite, le talc, la craie, le kaolin, le dioxyde de titane ou un mélange de ces espèces ;
  - 20 - des agents antioxydants ;
  - des agents antiozonants, comme par exemple la N-phényl-N'-(diméthyl-1,3 butyl)-p-phénylène-diamine ;
  - des agents de plastification et des agents d'aide à la mise en œuvre.

La vulcanisation (ou cuisson) des compositions de type caoutchouc est conduite de  
25 manière connue à une température allant généralement de 130°C à 200°C, pendant un temps suffisant qui peut varier par exemple entre 5 et 90 minutes en fonction notamment de la température de cuisson, du système de vulcanisation adopté et de la cinétique de vulcanisation de la composition considérée.

30 Les exemples suivants illustrent la présente invention.

#### EXEMPLE 1

Cet exemple illustre la préparation d'un composé organosilicique selon l'invention, comprenant un polymère POS/1 de type imide.

Ce composé est préparé par mise en œuvre du procédé (d) qui a été expliqué ci-avant dans le présent mémoire, avec comme organosilane de départ de formule (X), l'acide N-[ $\gamma$ -propyl(méthyl-diéthoxy)silane]maléamique.

5                    1. Préparation du silane acide maléamique de départ :

On opère dans un réacteur en verre de 2 litres, équipé d'un système d'agitation et d'une ampoule de coulée. Le  $\gamma$ -aminopropylsilane de formule  $(C_2H_5O)_2CH_3Si(CH_2)_3NH_2$  (244,82 g, soit 1,28 moles) est coulé progressivement à la température de 20°C (température de la réaction maintenue à cette valeur par l'intermédiaire d'un bain d'eau glacée placé sous le réacteur), sur une solution d'anhydride maléique (128,2 g, soit 1,307 moles) dans le toluène comme solvant (442,5 g), sur une période de 105 minutes. Le milieu réactionnel est ensuite abandonné à 23°C pendant 15 heures. Au bout de ce temps, le milieu réactionnel est filtré sur un verre fritté de porosité 3 et on récupère ainsi une solution du silane acide maléamique souhaité dans le toluène, solution qui est  
10 utilisée dans la forme où elle se trouve, pour la mise en œuvre du procédé (d) suivant. Cette solution contient 0,157 mole de silane acide maléamique pour 100 g de solution.  
15

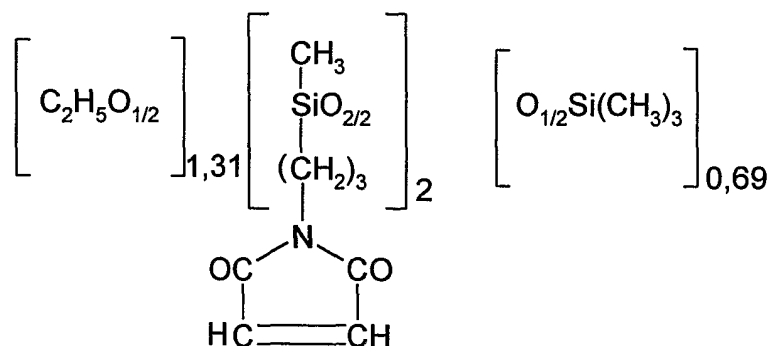
2. Préparation du composé organosilicique comprenant un polymère POS/1 de type imide par mise en œuvre du procédé (d) :

- 20 - 1<sup>er</sup> temps : dans un réacteur en verre de 0,5 litre, équipé d'un système d'agitation et d'une ampoule de coulée, on introduit du  $ZnCl_2$  (43,78 g, soit 0,3214 mole), puis le solide est chauffé à 80°C pendant 1 heure 30 minutes sous une pression réduite de  $3.10^2 Pa$  ; le réacteur est remis à la pression atmosphérique en opérant sous atmosphère d'argon et on coule ensuite progressivement 91,45 g de la solution de  
25 silane acide maléamique (41,5 g, soit 0,143 moles) dans le toluène, obtenue précédemment au point 1 ;
- 2<sup>ème</sup> temps : on porte le mélange réactionnel à la température de 54°C, puis on procède à la coulée progressive de l'hexaméthyl-disilazane (65,12 g, soit 0,403 mole) sur une période d'une heure ; en fin de coulée, la température du milieu réactionnel  
30 est de 82°C, et elle est maintenue à cette valeur pendant encore 1 heure 30 minutes ;
- 3<sup>ème</sup> temps : on introduit dans le milieu réactionnel de la N-méthylmorpholine (20,14 g, soit 0,199 mole), puis du triméthylchlorosilane (21,49 g, soit 0,198 mole) en se plaçant à une température d'environ - 20°C ; le milieu réactionnel résultant est  
35 abandonné sous agitation pendant 15 heures, en laissant la température remonter lentement vers la température ambiante (23°C) ;

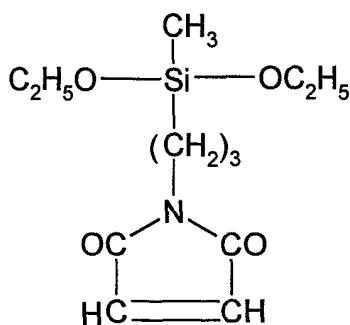
- 4<sup>ème</sup> temps : le milieu réactionnel obtenu est filtré sur un verre fritté de porosité 3 et contenant 2 cm de silice, puis le filtrat obtenu est dévolatilisé à 30°C en établissant une pression réduite de 10.10<sup>2</sup> Pa pour conduire à une huile brune comprenant l'oligomère POS/1 de type imide souhaité. Ladite huile brune a été soumise à des analyses par RMN du proton et par RMN du silicium (<sup>29</sup>Si). Les résultats de ces analyses révèlent que le produit de la réaction ou composé organosilicique obtenu à l'issue du procédé (d) renferme :

- 62 % en poids de polymère POS/1 de type imide ayant la forme d'un oligomère de formule moyenne :

10



et 38 % en poids de l'organosilane de formule :



**EXEMPLE 2**

15

Cet exemple illustre la préparation d'un composé organosilicique selon l'invention, comprenant un autre polymère POS/1 de type imide.

Cet autre composé est préparé par mise en œuvre du procédé (e) qui a été expliqué ci-avant dans le présent mémoire, avec comme organosilane de départ de formule (X), l'acide N-[γ-propyl(méthyl-diéthoxy)silane]maléamique.

20

### 1.- Préparation du silane acide maléamique de départ :

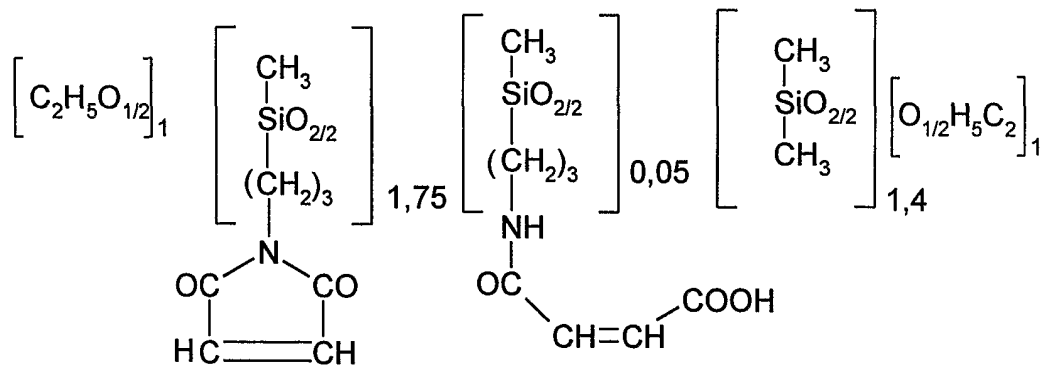
On opère dans un réacteur en verre de 2 litres, équipé d'un système d'agitation et d'une ampoule de coulée. Le  $\gamma$ -aminopropylsilane de formule  $(C_2H_5O)_2CH_3Si(CH_2)_3NH_2$  (563 g, soit 2,944 moles) est coulé progressivement à la température de 20 – 22°C (température de la réaction maintenue à cette valeur par l'intermédiaire d'un bain d'eau glacée placé sous le réacteur) sur une solution d'anhydride maléique (300,1 g, soit 3,062 moles) dans le toluène comme solvant (1008 g), sur une période de 2 heures. Le milieu réactionnel est ensuite abandonné à 23°C pendant 15 heures. Au bout de ce temps, le milieu réactionnel est filtré sur un verre fritté de porosité 3 et on récupère ainsi une solution du silane acide maléamique souhaité dans le toluène, solution qui est utilisée dans la forme où elle se trouve pour la mise en œuvre du procédé (e) suivant. Cette solution contient 0,157 mole de silane acide maléamique pour 100 g de solution.

### 2.- Préparation du composé organosilicique comprenant un autre polymère POS/1 de type imide par mise en œuvre du procédé (e) :

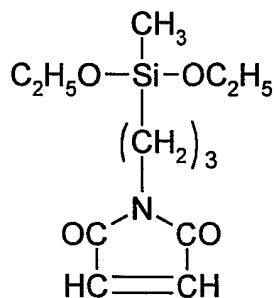
- 1<sup>er</sup> temps : dans un réacteur en verre de 3 litres, équipé d'un système d'agitation et d'une ampoule de coulée, on introduit du  $ZnCl_2$  (168,2 g, soit 1,2342 moles), puis le solide est chauffé à 80°C pendant 1 heure 30 minutes sous une pression réduite de  $4.10^2 Pa$  ; le réacteur est remis ensuite à la pression atmosphérique en opérant sous atmosphère d'argon et on coule ensuite  $365 cm^3$  de toluène, puis progressivement 704,8 g de la solution de silane acide maléamique (320 g, soit 1,107 moles) dans le toluène qui a été obtenue précédemment au point 1 ;
- 2<sup>ème</sup> temps : l'ampoule de coulée est chargée par de l'hexaméthyltrisilazane cyclique (88,7 g, soit 0,404 mole) et par  $208 cm^3$  de toluène ; la température du milieu réactionnel est de 72°C, puis on procède à la coulée progressive de l'hexaméthyltrisilazane cyclique sur une période de 2 heures 25 minutes ; en fin de coulée, la solution organique orangée obtenue est chauffée à une température de 75°C et elle est maintenue à cette température pendant 15 heures ;
- 4<sup>ème</sup> temps : le milieu réactionnel est filtré sur "filtre carton", puis le toluène est éliminé après dévolatilisation sous pression réduite.

On obtient ainsi une huile jaune qui a été soumise à des analyses par RMN du proton et par RMN du silicium ( $^{29}Si$ ). Les résultats de ces analyses révèlent que le produit de la réaction ou composé organosilicique obtenu à l'issue du procédé (e) renferme :

- 73,7 % en poids de polymère POS/1 de type imide ayant la forme d'un oligomère de formule moyenne :

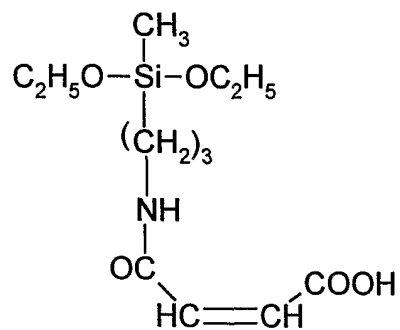


- 23,1 % en poids de l'organosilane de formule :

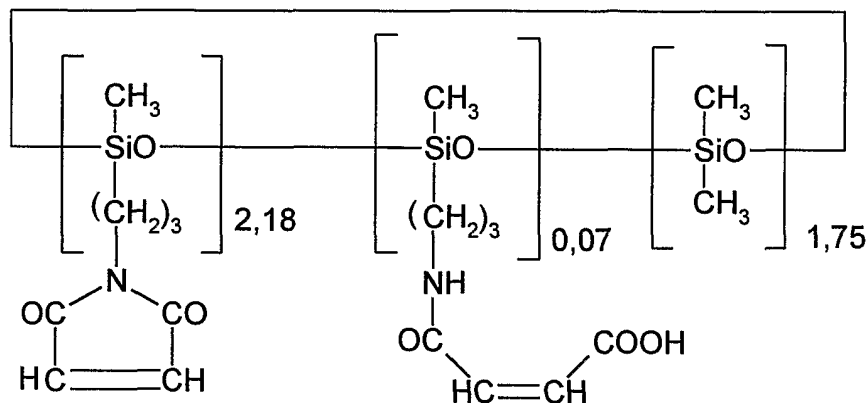


5

- 0,7 % en poids de l'organosilane de formule :



et 2,5 % en poids du POS monofonctionnel cyclique de formule moyenne :



#### 5 EXEMPLES 3 et 4

Ces exemples ont pour but de démontrer les performances de couplage (charge blanche-élastomère isoprénique) d'un composé organosilicique comprenant un POS multifonctionnel qui a été défini ci-avant, porteur d'une part d'au moins un radical hydroxyle et/ou d'au moins un radical alkoxy et d'autre part d'au moins une double liaison éthylénique activée de type maléimide. Ces performances sont comparées à celles d'un agent de couplage conventionnel à base d'un silane TESPT.

On compare 4 compositions d'élastomères isopréniques représentatives de formulations de semelles de chaussures. Ces 4 compositions sont identiques aux différences près qui suivent :

- 15 - composition n° 1 (témoin 1) : absence d'agent de couplage ;
- composition n° 2 (témoin 2) : agent de couplage à base de silane TESPT (4 pce) ;
- composition n° 3 (exemple 3) : agent de couplage ou composé organosilicique, apportant dans la composition 1,86 pce de polymère POS/1 de type imide, préparé à l'exemple 1 ;
- 20 - composition n° 4 (exemple 4) : agent de couplage ou composé organosilicique, apportant dans la composition 2,65 pce de polymère POS/1 de type imide, préparé à l'exemple 2.

#### 1) Constitution des compositions d'élastomères isopréniques :

25 Dans un mélangeur interne de type BRABENDER, on prépare les compositions suivantes dont la constitution, exprimée en parties en poids, est indiquée dans le tableau I donné ci-après :

Tableau I

Composition		Témoin 1	Témoin 2	Ex. 3	Ex. 4
Caoutchouc NR	(1)	85	85	85	85
Caoutchouc BR 1220	(2)	15	15	15	15
Silice	(3)	50	50	50	50
Oxyde de zinc	(4)	5	5	5	5
Acide stéarique	(5)	2	2	2	2
Silane TESPT	(6)	-	4	-	-
Composé organosilicique comprenant le polymère POS/1 de type imide préparé à l'exemple 1		-	-	3	-
Composé organosilicique comprenant le polymère POS/1 de type imide préparé à l'exemple 2		-	-	-	3,6
TBBS	(7)	2	2	2	1
DPG	(8)	1,4	1,4	1,4	1,4
Soufre	(9)	1,7	1,7	1,7	1,7

- 5 (1) Caoutchouc naturel, d'origine Malaisienne, commercialisé par la Société SAFIC-ALCAN sous la référence SMR 5L ;
- (2) Caoutchouc de polybutadiène à haut taux de produits d'addition cis-1,4, commercialisé par la Société SHELL ;
- (3) Silice Zéosil 1165 MP, commercialisé par la Société RHODIA - Silices ;
- (4) et (5) Activateurs de vulcanisation ;
- 10 (6) Tétrasyulfure de bis 3-triéthoxysilylpropyle, commercialisé par la Société DEGUSSA sous la dénomination Si-69 ;
- (7) N-tertiobutyl-2-benzothiazyl-sulfénamide (accélérateur de vulcanisation) ;
- (8) Diphenyl guanidine (accélérateur de vulcanisation) ;
- (9) Agent de vulcanisation.

15

## 2) Préparation des compositions :

Dans un mélangeur interne de type BRABENDER, on introduit les divers constituants dans l'ordre, aux temps et aux températures indiqués ci-après :

<u>Temps</u>	<u>Température</u>	<u>Constituants</u>
0 minute	80°C	Caoutchouc NR
1 minute	90°C	Caoutchouc BR
2 minutes	100°C	2/3 silice + agent de couplage
4 minutes	120°C	1/3 silice + acide stéarique + oxyde de zinc
5 minutes	140 à 150°C	vidange

La vidange ou tombée du contenu du mélangeur se fait après 5 minutes. La température atteinte est d'environ 145°C.

5 Le mélange obtenu est introduit ensuite sur un mélangeur à cylindres, maintenu à 30°C, et on introduit le TBBS, la DPG et le soufre. Après homogénéisation, le mélange final est calandré sous la forme de feuilles de 2,5 à 3 mm d'épaisseur.

### 3) Propriétés rhéologiques des compositions :

10

Les mesures sont réalisées sur les compositions à l'état cru. On a porté dans le tableau II suivant les résultats concernant le test de rhéologie qui est conduit à 160°C pendant 30 minutes à l'aide d'un rhéomètre MONSANTO 100 S.

15 Selon ce test la composition à tester est placée dans la chambre d'essai régulée à la température de 160°C, et on mesure le couple résistant, opposé par la composition, à une oscillation de faible amplitude d'un rotor biconique inclus dans la chambre d'essai, la composition remplissant complètement la chambre considérée. A partir de la courbe de variation du couple en fonction du temps, on détermine : le couple minimum qui reflète la viscosité de la composition à la température considérée ; le couple maximum et le delta-couple qui reflètent le taux de réticulation entraîné par l'action du système de  
20 vulcanisation ; le temps T-90 nécessaire pour obtenir un état de vulcanisation correspondant à 90 % de la vulcanisation complète (ce temps est pris comme optimum de vulcanisation) ; et le temps de grillage TS-2 correspondant au temps nécessaire pour avoir une remontée de 2 points au-dessus du couple minimum à la température  
25 considérée (160°C) et qui reflète le temps pendant lequel il est possible de mettre en œuvre les mélanges crus à cette température sans avoir d'initiation de la vulcanisation.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau II.

Tableau II

Rhéologie MONSANTO	Témoin 1	Témoin 2	Exemple 3	Exemple 4
Couple mini	27,1	15,3	18,2	15,7
Couple maxi	81,5	108,5	92,8	97,8
Delta-couple	54,4	93,2	74,6	82,1
TS-2 (minutes)	4	3,6	3,1	2,5
TS-90 (minutes)	7,4	7,33	6,4	5,69

4) Propriétés mécaniques des vulcanisats :

5 Les mesures sont réalisées sur les compositions uniformément vulcanisées 20 minutes à 160°C.

Les propriétés mesurées et les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III suivant :

Tableau III

10

Propriétés mécaniques		Témoin 1	Témoin 2	Ex. 3	Ex. 4
Module 10 %	(1)	0,65	0,89	0,75	0,81
Module 100 %	(1)	1,31	3,54	2,56	2,9
Module 300 %	(1)	3,7	15,2	12,3	14,1
Allongement à la rupture	(1)	810	370	480	400
Résistance à la rupture	(1)	23,8	19	24	21
Indices de renforcement :					
M 300 % / M 100 %		2,8	4,3	4,8	4,9
Dureté Shore A	(2)	65	74	70	70
Résistance à l'abrasion	(3)	227	113	89	90

15

- (1) Les essais de traction sont réalisés conformément aux indications de la norme NF T 46-002 avec des éprouvettes de type H2. Les modules 10 %, 100 %, 300 %, et la résistance à la rupture sont exprimés en MPa ; l'allongement à la rupture est exprimé en %.
- (2) La mesure est réalisée selon les indications de la norme ASTM D 3240. La valeur donnée est mesurée à 15 secondes.

(3) La mesure est réalisée selon les indications de la norme NF T 46-012 en utilisant la méthode 2 avec porte éprouvette tournant. La valeur mesurée est la perte de substance (en mm<sup>3</sup>) à l'abrasion ; plus elle est faible et meilleure est la résistance à l'abrasion.

5

Nous constatons que, après cuisson, les compositions des exemples 3 et 4 présentent des valeurs de modules sous forte déformation (M 300 %) et d'indices de renforcement plus élevées que le mélange témoin sans agent de couplage et qui peuvent être supérieures à celles obtenues avec le silane TESPT (témoin 2).

10 Notons également que tous les mélanges cités présentent une résistance à l'abrasion très sensiblement supérieure à celle du témoin 1.

L'amélioration de ces indicateurs est connue de l'homme de métier comme démontrant une amélioration significative du couplage charge blanche-élastomère due à un incontestable effet couplant des agents de couplage introduits dans les compositions  
15 des exemples 3 et 4.

Soulignons tout particulièrement que l'agent de couplage utilisé dans l'exemple 4 (composé comprenant le polymère POS/1 de type imide préparé à l'exemple 2) conduit à un compromis particulièrement intéressant de propriétés puisqu'il permet d'obtenir tout à la fois :

- 20
- des viscosités proches de celles atteintes avec le TESPT (témoin 2),
  - un module à 300 % assez proche de celui conféré par le TESPT,
  - un indice de renforcement sensiblement plus élevé que celui obtenu avec le TESPT,
  - un excellent niveau de résistance à l'abrasion sensiblement meilleur que celui  
25 conféré par le TESPT.

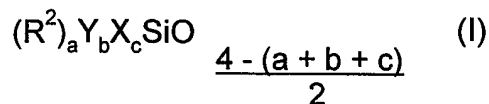
30

35

## REVENDEICATIONS

1. Nouveaux composés organosiliciques qui comprennent des POS multifonctionnels, caractérisés en ce que lesdits POS multifonctionnels contiennent des motifs semblables ou différents de formule :

5

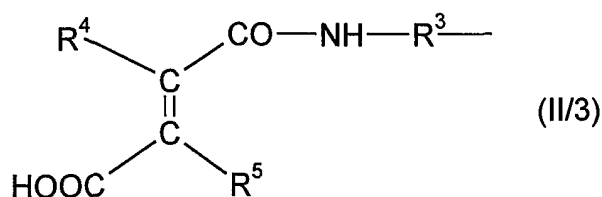
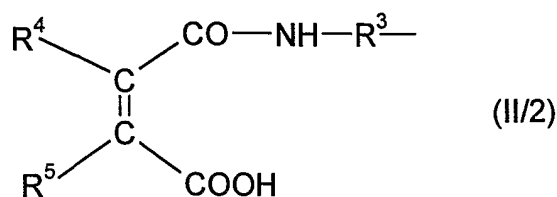
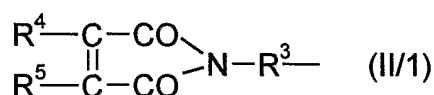


dans laquelle :

- (1) les symboles  $R^2$ , identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbones, un radical cycloalkyle ayant de 5 à 8 atomes de carbone, et un radical phényle ;
- (2) les symboles Y, identiques ou différents, représentent chacun une fonction hydroxyle ou alkoxy  $R^1O$  où  $R^1$  représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 15 atomes de carbone ;
- (3) les symboles X, identiques ou différents, représentent chacun une fonction portant une double liaison éthylénique activée, choisie parmi les radicaux ayant les formules (II/1), (II/2), (II/3) suivantes, et leurs mélanges :

10

15



20

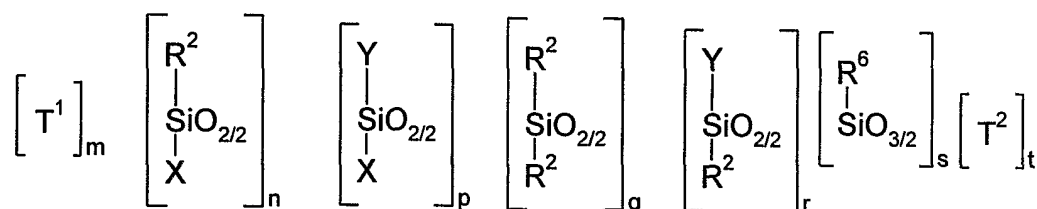
- avec les conditions selon lesquelles :
  - au moins une des fonctions X répond à la formule (II/1),
  - quand, le cas échéant, on a un mélange de fonction(s) X de formule (II/1) avec des fonctions X de formules (II/2) et/ou (II/3), la fraction molaire de fonctions X de formules (II/2) et/ou (II/3) dans l'ensemble des fonctions X est en moyenne égale ou inférieure à 12 % en mole,
- formules dans lesquelles :
  - + R<sup>3</sup> est un radical divalent alkylène, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 15 atomes de carbone dont la valence libre est portée par un atome de carbone et est reliée à un atome de silicium, ledit radical R<sup>3</sup> pouvant être interrompu au sein de la chaîne alkylène par au moins un hétéroatome (comme l'oxygène et l'azote) ou au moins un groupement divalent comprenant au moins un hétéroatome (comme l'oxygène et l'azote), et en particulier par au moins un reste divalent de formule générale  $\overset{v1}{\text{reste}}\overset{v2}{\text{-}}$  choisi parmi : -O-, -CO-, -CO-O-, -COO-cyclohexylène (éventuellement substitué par un radical OH)-, -O-alkylène (linéaire ou ramifié en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, éventuellement substitué par un radical OH ou COOH)-, -O-CO-alkylène (linéaire ou ramifié en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, éventuellement substitué par un radical OH ou COOH)-, -CO-NH-, -O-CO-NH-, et -NH-alkylène (linéaire ou ramifié en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-CO-NH- ; R<sup>3</sup> représente encore un radical aromatique divalent de formule générale  $\overset{v1}{\text{radical}}\overset{v2}{\text{-}}$  choisi parmi : -phénylène(ortho, méta ou para)-alkylène (linéaire ou ramifié en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-, -phénylène(ortho, méta ou para)-O-alkylène (linéaire ou ramifié en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-, -alkylène(linéaire ou ramifié en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)- phénylène(ortho, méta ou para)-alkylène (linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-, et -alkylène (linéaire ou ramifié en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-phénylène (ortho, méta ou para)-O-alkylène (linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)- ; de manière préférée, le symbole R<sup>3</sup> représente un radical alkylène qui répond aux formules suivantes : -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH(OH)-CH<sub>2</sub>- ; de manière plus préférée, R<sup>3</sup> est un radical -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- ou -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>- ; avec la précision selon laquelle, dans les définitions de R<sup>3</sup> qui précèdent, les restes et radicaux divalents mentionnés quand ils ne sont pas symétriques, peuvent être positionnés avec la valence v1 à gauche et à la valence v2 à droite ou inversement avec la valence v2 à gauche et la valence v1 à droite ;
  - + les symboles R<sup>4</sup> et R<sup>5</sup>, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical cyano ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ;

- (4) les symboles a, b et c représentent chacun des nombres entiers ou fractionnaires choisis parmi :
- + a : 0, 1, 2 ou 3 ;
  - + b : 0, 1, 2 ou 3 ;
  - 5 + c : 0 ou 1 ;
  - + la somme a + b + c étant différente de zéro et  $\leq 3$  ;
- (5) le taux de motifs  $R^6SiO_{3/2}$  (motifs "T") où  $R^6$  est choisi parmi les radicaux répondant aux définitions de  $R^2$ , Y et X, ce taux étant exprimé par le nombre, par molécule, de ces motifs pour 100 atomes de silicium, est égal ou inférieur à 30 % ;
- 10 (6) le taux de fonctions Y, exprimé par le nombre, par molécule, de fonctions Y pour 100 atomes de silicium, est au moins de 0,8 % ;
- (7) le taux de fonctions X, exprimé par le nombre, par molécule, de fonctions X pour 100 atomes de silicium, est au moins de 0,4 %.
- 15 2. Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce que dans la formule I :
- (1) les symboles  $R^2$  sont choisis parmi les radicaux : méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, n-pentyle, cyclohexyle et phényle ;
- (2) les symboles Y sont choisis parmi un radical hydroxyle et un radical alkoxy, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ;
- 20 (3) les fonctions représentées par le symbole X sont choisies parmi les fonctions de formules (II/1), (II/2), (II/3) et leurs mélanges dans lesquelles :
- quand, le cas échéant, on a un mélange de fonction(s) X de formule (II/1) avec des fonctions X de formules (II/2 et/ou II/3), la fraction molaire de fonctions X de formule (II/2) et/ou (II/3) dans l'ensemble des fonctions X est en moyenne égale
  - 25 ou inférieure à 5 % en mole ;
  - le symbole  $R^3$  représente un radical alkylène qui répond aux formules suivantes :  
 $-(CH_2)_2-$ ,  $-(CH_2)_3-$ ,  $-(CH_2)_4-$ ,  $-CH_2-CH(CH_3)-$ ,  $-(CH_2)_2-CH(CH_3)-CH_2-$ ,  
 $-(CH_2)_3-O-(CH_2)_3-$ ,  $-(CH_2)_3-O-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$ ,  $-(CH_2)_3-O-CH_2CH(OH)-CH_2-$  ;
  - les symboles  $R^4$  et  $R^5$  sont choisis parmi un atome d'hydrogène, un atome de
  - 30 chlore, et les radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, n-butyle
- (5) le taux de motifs "T" est égal ou inférieur à 20 % ;
- (6) le taux de fonctions Y se situe dans l'intervalle allant de 1 à 100 % ;
- (7) le taux de fonctions X se situe dans l'intervalle allant de 0,8 à 100 %.

3. Composés selon la revendication 1 ou 2, caractérisés en ce qu'ils comprennent des POS multifonctionnels choisis parmi :

- les POS qui sont essentiellement linéaires et possèdent la formule moyenne suivante :

5

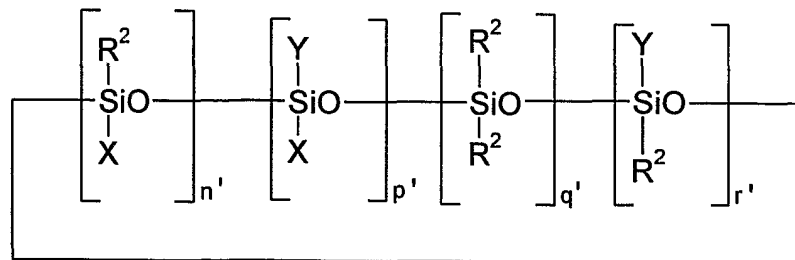


(III)

dans laquelle :

- (1') les symboles  $T^1$  sont choisis parmi les motifs  $HO_{1/2}$  et  $R^1O_{1/2}$ , où le radical  $R^1$  est tel que défini ci-avant ;
- 10 (2') les symboles  $T^2$ , identiques ou différents des symboles  $T^1$ , sont choisis parmi les motifs  $HO_{1/2}$ ,  $R^1O_{1/2}$  et le motif  $(R^2)_3SiO_{1/2}$ , où les radical  $R^1$  et  $R^2$  sont tels que définis ci-avant aux points (2) et (1) concernant la formule (I) ;
- (3') les symboles  $R^2$ , X et Y sont tels que définis ci-avant aux points (1), (3) et (2) concernant la formule (I) ;
- 15 (4') les symboles  $R^6$  sont choisis parmi les radicaux répondant aux définitions de  $R^2$ , X et Y ;
- (5') les symboles m, n, p, q, r, s et t représentent chacun des nombres entiers ou fractionnaires qui répondent aux conditions cumulatives suivantes :
- m et t sont l'un et l'autre des nombres toujours différents de zéro dont la somme est
  - 20 égale à  $2 + s$ ,
  - n se situe dans l'intervalle allant de 0 à 100,
  - p se situe dans l'intervalle allant de 0 à 100,
  - q se situe dans l'intervalle allant de 0 à 100,
  - r se situe dans l'intervalle allant de 0 à 100,
  - 25 ▪ s se situe dans l'intervalle allant de 0 à 75,
  - quand  $n = 0$ , p est toujours un nombre différent de zéro et quand  $p = 0$ , n est toujours un nombre différent de zéro,
  - la somme  $n + p + q + r + s + t$  donnant le nombre total d'atomes de silicium se situe dans l'intervalle allant de 2 à 250,

- le rapport  $100 s / (n + p + q + r + s + t)$  donnant le taux de motifs "T" est  $\leq$  à 30,
  - le rapport  $100 (m + p + r + s \text{ [quand } R^6 = Y] + t) / (n + p + q + r + s + t)$  donnant le taux de fonctions Y est  $\geq$  1,
  - le rapport  $100 (n + p + s \text{ [quand } R^6 = X]) / (n + p + q + r + s + t)$  donnant le taux de fonctions X est  $\geq$  1 ;
- 5
- les POS qui sont cycliques et possèdent la formule moyenne suivante :



(III')

dans laquelle :

- (3''') les symboles  $R^2$ , X et Y sont tels que définis ci-avant aux points (1), (3) et (2) concernant la formule (I) ;
- 10
- (5''') les symboles  $n'$ ,  $p'$ ,  $q'$  et  $r'$  représentent chacun des nombres entiers ou fractionnaires qui répondent aux conditions cumulatives suivantes :
- $n'$  se situe dans l'intervalle allant de 0 à 9,
  - $p'$  se situe dans l'intervalle allant de 0 à 9,
  - 15
  - quand  $n' = 0$ ,  $p'$  est au moins égal à 1,
  - quand  $p' = 0$ ,  $n'$  est au moins égal à 1 et  $r'$  est aussi au moins égal à 1,
  - $q'$  se situe dans l'intervalle allant de 0 à 9,
  - $r'$  se situe dans l'intervalle allant de 0 à 2,
  - la somme  $n' + p' + q' + r'$  se situe dans l'intervalle allant de 3 à 10,
  - 20
  - le rapport  $100 (p' + r') / (n' + p' + q' + r')$  donnant le taux de fonction Y va de 4 à 100,
  - le rapport  $100 (n' + p') / (n' + p' + q' + r')$  donnant le taux de fonction X va de 10 à 100.
- et les mélanges des POS de formule (III) et (III').

- 25
4. Composés selon la revendication 3, caractérisés en ce qu'il comprennent des POS multifonctionnels choisis parmi les oligomères et les polymères POS/1 essentiellement linéaires qui répondent à la formule (III) dans laquelle :
- (1'') les symboles  $T^1$  sont définis comme indiqué ci-avant au point (1') ;

(2'') les symboles  $T^2$ , sont définis comme indiqué ci-avant au point (2') ;

(3'') les symboles  $R^2$ , X et Y sont définis comme indiqué ci-avant aux points (3') ;

(4'') les symboles  $R^6$  sont définis comme indiqué ci-avant au point (4') ;

(5'') les symboles m, n, p, q, r, s et t répondent aux conditions cumulatives suivantes :

- 5
- $m + t = 2 + s$ ,
  - n se situe dans l'intervalle allant de 0 à 50,
  - p se situe dans l'intervalle allant de 0 à 20,
  - quand  $n = 0$ , p est au moins égale à 1 et quand  $p = 0$ , n est au moins égal à 1,
  - q se situe dans l'intervalle allant de 0 à 48,
- 10
- r se situe dans l'intervalle allant de 0 à 10,
  - s se situe dans l'intervalle allant de 0 à 1,
  - la somme  $n + p + q + r + s + t$  donnant le nombre total d'atomes de silicium se situe dans l'intervalle allant de 2 à 50,
  - le rapport  $100 s / (n + p + q + r + s + t)$  donnant le taux de motifs "T" est  $\leq$  à 10,
- 15
- le rapport  $100 (m + p + r + s \text{ [quand } R^6 = Y] + t) / (n + p + q + r + s + t)$  donnant le taux de fonctions Y va de 4 à 100,
  - le rapport  $100 (n + p + s \text{ [quand } R^6 = X]) / (n + p + q + r + s + t)$  donnant le taux de fonctions X va de 10 à 100.

20 5. Procédé de préparation des composés organosiliciques selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il fait intervenir notamment :

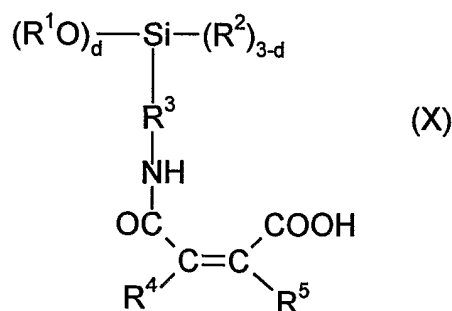
- une réaction d'hydrolyse et de condensation d'un dihalogénosilane ou d'un dialcoxysilane porteurs d'une fonction X, en présence éventuellement d'un dihalogénosilane ou d'un dialcoxysilane,
- 25
- une réaction de condensation entre un organosilane porteur d'une fonction X et d'au moins deux fonctions Y, et un POS linéaire  $\alpha, \omega$ -dihydroxylé,
  - une réaction de redistribution et d'équilibration entre un organosilane porteur d'une fonction X et d'au moins deux fonctions Y et/ou halogéno, et un organocyclosiloxane pouvant éventuellement porté une ou plusieurs fonctions Y dans la chaîne,
- 30
- une réaction de couplage entre un organosilane porteur d'une fonction X de formule (II/2) et d'au moins deux fonctions Y, et un polysilazane,
  - une réaction de couplage entre un POS précurseur, linéaire ou cyclique, porteur d'au moins une fonction Y et fonctionnalisé avec au moins un motif attaché à un atome de silicium notamment de type -alkylène (linéaire ou ramifié en  $C_2 - C_6$ )-OH, -alkylène
- 35
- (linéaire ou ramifié en  $C_2 - C_6$ )-NR<sup>6</sup>H ou -alkylène (linéaire ou ramifié en  $C_2 - C_6$ )-

COOH, et un composé réactif capable de réagir avec le (ou les) motif(s) précité(s) pour donner naissance à la fonction X souhaitée.

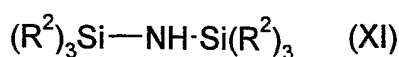
6. Procédé de préparation selon la revendication 5, permettant de préparer des  
5 composés organosiliciques selon la revendication 4 et comprenant les polymères POS/1 dans la formule (III) desquels le symbole q est égal à zéro, caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser les étapes (d1) et (d2) suivantes :

(d1) on fait réagir :

- 10 - un organosilane de formule (VI) où le symbole X représente la fonction de formule (II/2), c'est-à-dire un organosilane de formule :



- 15 - avec un disilazane de formule :

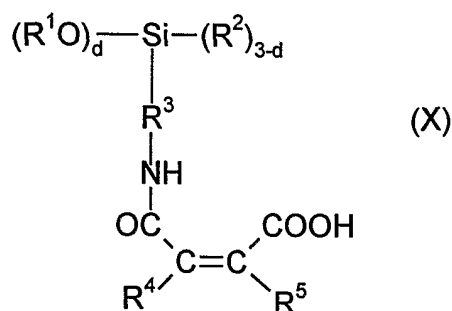


formules dans lesquelles les symboles  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  et  $\text{R}^5$  sont des radicaux répondant aux définitions données aux points (1) à (3) concernant la formule (I) selon la revendication 1, et d est un nombre choisi parmi 2 ou 3,

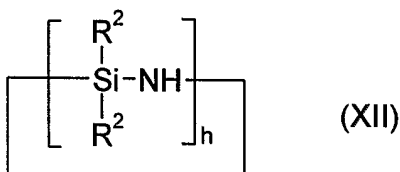
- 20 - cette réaction étant effectuée en présence d'un catalyseur, supporté ou non sur une matière minérale, à base d'au moins un acide de Lewis, en opérant à la pression atmosphérique et à une température se situant dans l'intervalle allant de la température ambiante (23°C) à 150°C ;

(d2) on procède à la stabilisation du milieu réactionnel obtenu par traitement  
25 de ce dernier avec au moins un halogénosilane de formule  $(\text{R}^2)_3\text{Si}$ -halogéno, en opérant en présence d'au moins une base organique non nucléophile et non réactive vis-à-vis de la fonction imide formée in situ au cours de l'étape (d1).

7. Procédé de préparation selon la revendication 5, permettant de préparer des composés organosiliciques selon la revendication 4 et comprenant les polymères POS/1 dans la formule (III) desquels le symbole q est différent de zéro, caractérisé en ce qu'il
- 5 consiste à faire réagir :
- un organosilane de formule (VI) où le symbole X représente la fonction de formule (II/2), c'est-à-dire un organosilane de formule :



- 10
- avec un polysilazane de formule :



- 15
- formules dans lesquelles les symboles R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> et R<sup>5</sup> sont des radicaux répondant aux définitions données aux points (1) à (3) concernant la formule (I) selon la revendication 1, et h est un nombre allant de 3 à 8,
- cette réaction étant effectuée en présence d'un catalyseur, supporté ou non sur une matière minérale, à base d'au moins un acide de Lewis, en opérant à la pression atmosphérique et à une température se situant dans l'intervalle allant de la température ambiante (23°C) à 150°C.

- 20
8. Procédé de préparation selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'on fait appel aux conditions opératoires suivantes :
- le disilazane (XI) est utilisé en quantité au moins égale à 0,5 mole pour 1 mole d'organosilane (X) de départ ;

- l'acide de Lewis est utilisé en quantité au moins égale à 0,5 mole pour 1 mole d'organosilane (X) de départ ;
  - le (ou les) halogénosilane(s) de l'étape de stabilisation est (sont) utilisé(s) en quantité au moins égale à 0,5 mole pour 1 mole d'organosilane (X) de départ ;
- 5 - la (les) base(s) organique(s) de l'étape de stabilisation est (sont) utilisée(s) en quantité au moins égale à 0,5 mole pour 1 mole d'organosilane (X) de départ.

9. Procédé de préparation selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'on fait appel aux conditions opératoires suivantes :

- 10 - le polysilazane (XII) est utilisé en quantité au moins égale à 0,5/h mole pour 1 mole d'organosilane (X) de départ, h étant le nombre de motifs silazane dans le polysilazane de formule (XII) ;
- l'acide de Lewis est utilisé en quantité au moins égale à 0,5 mole pour 1 mole
- 15 d'organosilane (X) de départ.

15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 01/01858

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08G77/26 C08G77/388

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)  
IPC 7 C08G

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 075 167 A (TAKAMIZAWA MINORU ET AL) 21 February 1978 (1978-02-21) claims 1-10 column 2, line 45 - line 47 ---	1
X	FR 2 514 013 A (CIBA GEIGY AG) 8 April 1983 (1983-04-08) claims 1,4 page 9; example 1 ---	1
X	DE 20 20 843 A (GENERAL ELECTRIC CO.) 12 November 1970 (1970-11-12) claims 1,2,4,11,13-17,22,24 page 3, paragraph 4 -page 8, paragraph 2 page 8, paragraph 4 -page 9, paragraph 1 --- -/--	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in 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 document 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

27 September 2001

Date of mailing of the international search report

05/10/2001

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Depijper, R

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Intel onal Application No  
 PCT/FR 01/01858

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 576 031 A (EVANS MILTON L ET AL) 20 April 1971 (1971-04-20) claims 1,2 column 2, line 53 -column 3, line 16 column 4; example 2 -----	1
A	FR 2 308 126 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD) 12 November 1976 (1976-11-12) claim 1 -----	1
A	PINTEALA M ET AL: "FUNCTIONAL POLYSILOXANES 2. ON THE REACTION OF HYDROXYPROPYL- AND AMINOALKYL-TERMINATED POLYDIMETHYLSILOXANES WITH CYCLIC ANYDRIDES" POLYMER BULLETIN, DE, SPRINGER VERLAG. HEIDELBERG, vol. 32, no. 2, 1 February 1994 (1994-02-01), pages 173-178, XP000425948 ISSN: 0170-0839 * ARTICLE EN ENTIER * -----	1
A	US 4 565 873 A (LOHMANN DIETER ET AL) 21 January 1986 (1986-01-21) claims 1,2 -----	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

...ormation on patent family members

Inte	lonal Application No
PCT/FR 01/01858	

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4075167	A	21-02-1978	JP 51125277 A	01-11-1976
			DE 2557940 A1	01-07-1976
			FR 2295959 A1	23-07-1976
			GB 1479567 A	13-07-1977
FR 2514013	A	08-04-1983	CH 649772 A5	14-06-1985
			CA 1192204 A1	20-08-1985
			DE 3235663 A1	21-04-1983
			FR 2514013 A1	08-04-1983
			GB 2109390 A ,B	02-06-1983
			JP 58069229 A	25-04-1983
DE 2020843	A	12-11-1970	DE 2020843 A1	12-11-1970
			FR 2047341 A5	12-03-1971
			US 3558741 A	26-01-1971
			US 3787439 A	22-01-1974
US 3576031	A	20-04-1971	DE 2020842 A1	19-11-1970
			FR 2047342 A5	12-03-1971
			US 3755354 A	28-08-1973
FR 2308126	A	12-11-1976	JP 993342 C	15-04-1980
			JP 51120804 A	22-10-1976
			JP 54029126 B	21-09-1979
			DE 2616276 A1	25-11-1976
			FR 2308126 A1	12-11-1976
			GB 1522228 A	23-08-1978
			US 4019904 A	26-04-1977
US 4565873	A	21-01-1986	CH 641470 A5	29-02-1984
			CA 1140134 A1	25-01-1983
			CA 1146560 A2	17-05-1983
			DE 2934550 A1	06-03-1980
			FR 2437412 A1	25-04-1980
			FR 2438661 A1	09-05-1980
			GB 2031922 A ,B	30-04-1980
			JP 55035076 A	11-03-1980
			JP 63146891 A	18-06-1988
			US 4271074 A	02-06-1981
			US 4364808 A	21-12-1982

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Deri le Internationale No  
PCT/FR 01/01858

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C08G77/26 C08G77/388

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)  
CIB 7 C08G

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 réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 075 167 A (TAKAMIZAWA MINORU ET AL) 21 février 1978 (1978-02-21) revendications 1-10 colonne 2, ligne 45 - ligne 47 ---	1
X	FR 2 514 013 A (CIBA GEIGY AG) 8 avril 1983 (1983-04-08) revendications 1,4 page 9; exemple 1 ---	1
X	DE 20 20 843 A (GENERAL ELECTRIC CO.) 12 novembre 1970 (1970-11-12) revendications 1,2,4,11,13-17,22,24 page 3, alinéa 4 -page 8, alinéa 2 page 8, alinéa 4 -page 9, alinéa 1 --- -/--	1

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

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

27 septembre 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

05/10/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Depijper, R

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der. e Internationale No  
PCT/FR 01/01858

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	US 3 576 031 A (EVANS MILTON L ET AL) 20 avril 1971 (1971-04-20) revendications 1,2 colonne 2, ligne 53 -colonne 3, ligne 16 colonne 4; exemple 2 ---	1
A	FR 2 308 126 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD) 12 novembre 1976 (1976-11-12) revendication 1 ---	1
A	PINTEALA M ET AL: "FUNCTIONAL POLYSILOXANES 2. ON THE REACTION OF HYDROXYPROPYL- AND AMINOALKYL-TERMINATED POLYDIMETHYLSILOXANES WITH CYCLIC ANYDRIDES" POLYMER BULLETIN, DE, SPRINGER VERLAG. HEIDELBERG, vol. 32, no. 2, 1 février 1994 (1994-02-01), pages 173-178, XP000425948 ISSN: 0170-0839 * ARTICLE EN ENTIER * ---	1
A	US 4 565 873 A (LOHMANN DIETER ET AL) 21 janvier 1986 (1986-01-21) revendications 1,2 -----	1

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Den Internationale No  
PCT/FR 01/01858

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4075167	A	21-02-1978	JP 51125277 A	01-11-1976
			DE 2557940 A1	01-07-1976
			FR 2295959 A1	23-07-1976
			GB 1479567 A	13-07-1977
FR 2514013	A	08-04-1983	CH 649772 A5	14-06-1985
			CA 1192204 A1	20-08-1985
			DE 3235663 A1	21-04-1983
			FR 2514013 A1	08-04-1983
			GB 2109390 A ,B	02-06-1983
			JP 58069229 A	25-04-1983
DE 2020843	A	12-11-1970	DE 2020843 A1	12-11-1970
			FR 2047341 A5	12-03-1971
			US 3558741 A	26-01-1971
			US 3787439 A	22-01-1974
US 3576031	A	20-04-1971	DE 2020842 A1	19-11-1970
			FR 2047342 A5	12-03-1971
			US 3755354 A	28-08-1973
FR 2308126	A	12-11-1976	JP 993342 C	15-04-1980
			JP 51120804 A	22-10-1976
			JP 54029126 B	21-09-1979
			DE 2616276 A1	25-11-1976
			FR 2308126 A1	12-11-1976
			GB 1522228 A	23-08-1978
			US 4019904 A	26-04-1977
US 4565873	A	21-01-1986	CH 641470 A5	29-02-1984
			CA 1140134 A1	25-01-1983
			CA 1146560 A2	17-05-1983
			DE 2934550 A1	06-03-1980
			FR 2437412 A1	25-04-1980
			FR 2438661 A1	09-05-1980
			GB 2031922 A ,B	30-04-1980
			JP 55035076 A	11-03-1980
			JP 63146891 A	18-06-1988
			US 4271074 A	02-06-1981
			US 4364808 A	21-12-1982