

(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  
26 novembre 2015 (26.11.2015)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2015/177105 A1

(51) Classification internationale des brevets :  
C08F 8/30 (2006.01) C08L 9/06 (2006.01)  
C08L 9/00 (2006.01) C08K 3/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2015/060927

(22) Date de dépôt international :  
19 mai 2015 (19.05.2015)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
1454660 23 mai 2014 (23.05.2014) FR

(71) Déposants : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN [FR/FR]; 12, Cours Sablon, F-63000 Clermont-Ferrand (FR). MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. [CH/CH]; Route Louis Braille 10, CH-1763 Granges-Paccot (CH).

(72) Inventeur : SALIT, Anne-Frédérique; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, DGD/PI - F35 - Ladoux, F-63040 CLERMONT-FERRAND Cedex 9 (FR).

(74) Mandataire : GANDON-PAIN, Sylvie; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN

LIN, 23, place des Carmes-Déchaux, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Publiée :

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

(54) Title : METHOD FOR GRAFTING A CARBOXYLIC ACID ESTER FUNCTION ONTO AN UNSATURATED POLYMER

(54) Titre : PROCEDE DE GREFFAGE DE FONCTION ESTER D'ACIDE CARBOXYLIQUE SUR UN POLYMERE INSATURÉ

(57) Abstract : The present invention relates to a method for grafting a carboxylic acid ester function onto an unsaturated polymer which comprises the reaction of a 1,3- dipolar compound on at least one unsaturation of the unsaturated polymer, said compound comprising a group Q and a group B connected to one another by a group A, wherein: Q comprises a dipole containing at least and preferably one nitrogen atom, B is a carboxylic acid ester function, A — preferably divalent — is an atom or a group of atoms connecting Q to B.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de greffage de fonction ester d'acide carboxylique sur un polymère insaturé qui comprend la réaction d'un composé 1,3- dipolaire sur au moins une insaturation du polymère insaturé, lequel composé comprend un groupe Q et un groupe B reliés entre eux par un groupe A dans lequel : Q comprend un dipôle contenant au moins et de préférence un atome d'azote, B représente une fonction ester d'acide carboxylique, A, de préférence divalent, est un atome ou un groupe d'atomes reliant Q à B.



WO 2015/177105 A1

## Procédé de greffage de fonction ester d'acide carboxylique sur un polymère insaturé

La présente invention concerne un procédé de synthèse d'un polymère comportant une chaîne carbonée insaturée et des fonctions ester d'acide carboxylique le long de la chaîne polymère.

La synthèse de polymères ayant à la fois une chaîne carbonée insaturée et des fonctions ester d'acide carboxylique le long de la chaîne polymère peut être réalisée par la copolymérisation radicalaire de 1,3-diène et de méthacrylate. On peut se référer au brevet EP 1 451 246 B1 qui décrit un tel procédé. Ce procédé de synthèse est très largement connu. Le succès de ce procédé provient en partie de la disponibilité de nombreux monomères méthacrylates sur le marché. Néanmoins il est toujours d'intérêt de disposer de procédés de synthèse alternatifs à ceux déjà connus, pour donner la possibilité d'utiliser le procédé qui s'avérera le plus approprié au cas d'espèce.

Les Demanderesses ont découvert un nouveau procédé de synthèse d'un polymère ayant une chaîne carbonée insaturée et des fonctions ester d'acide carboxylique le long de la chaîne polymère. Cette découverte a été rendue possible grâce à la mise au point d'un nouveau composé.

Ainsi un premier objet de l'invention est un procédé pour synthétiser un polymère insaturé comportant au moins une fonction ester d'acide carboxylique le long de la chaîne polymère, lequel procédé comprend la réaction d'un composé 1,3-dipolaire sur au moins une insaturation du polymère insaturé, lequel composé 1,3-dipolaire comprend un groupe Q et un groupe B reliés entre eux par un groupe A dans lequel :

Q comprend un dipôle contenant au moins et de préférence un atome d'azote,

B représente une fonction ester d'acide carboxylique,

A, de préférence divalent, est un atome ou un groupe d'atomes reliant Q à B.

30

L'invention concerne également un polymère qui est susceptible d'être obtenu par le procédé conforme à l'invention.

Un autre objet de l'invention est une composition qui comprend une charge et un polymère conforme à l'invention.

35

## **I. DESCRIPTION DETAILLÉE DE L'INVENTION**

Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des % en masse. L'abréviation "pce" signifie parties en poids pour cent parties d'élastomère (du total des élastomères si plusieurs élastomères sont présents).

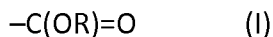
- 5 D'autre part, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "entre a et b" représente le domaine de valeurs supérieur à "a" et inférieur à "b" (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "de a à b" signifie le domaine de valeurs allant de "a" jusqu'à "b" (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b).
- 10 On entend par polymère insaturé un polymère ayant une chaîne carbonée insaturée.

Le composé 1,3-dipolaire a pour caractéristique essentielle de comprendre un groupe Q et un groupe B reliés entre eux par un groupe A dans lequel :

- Q comprend un dipôle contenant au moins et de préférence un atome d'azote,  
15 B représente une fonction ester d'acide carboxylique,  
A, de préférence divalent, est un atome ou un groupe d'atomes reliant Q à B.

Le terme composé 1,3-dipolaire est compris selon la définition donnée par IUPAC.

- 20 Selon un mode de réalisation de l'invention, le groupe B répond à la formule (I)



dans laquelle R est un groupe carboné pouvant contenir au moins un hétéroatome.

- 25 Le groupe carboné pouvant contenir un hétéroatome contient de préférence 1 à 20 atomes de carbone, de manière plus préférentielle 1 à 12 atomes de carbone, de manière encore plus préférentielle 1 à 6 atomes de carbone. Selon l'un quelconque mode de réalisation de l'invention, conviennent comme R groupe carboné ceux ayant 1 à 3 atomes de carbone tels que le groupe méthyle ou le groupe éthyle.

- 30 A peut être un groupe contenant jusqu'à 20 atomes de carbone, lequel groupe peut contenir au moins un hétéroatome. A peut être un groupe aliphatique ou aromatique.

- Lorsque A est un groupe aliphatique, A contient préférentiellement 1 à 20 atomes de carbone, plus préférentiellement 1 à 12 atomes de carbone, encore plus  
35 préférentiellement 1 à 6 atomes de carbone, tout particulièrement 1 à 3 atomes de carbone. Lorsque A est un groupe aromatique, A contient préférentiellement 6 à 20 atomes de carbone, plus préférentiellement 6 à 12 atomes de carbone.

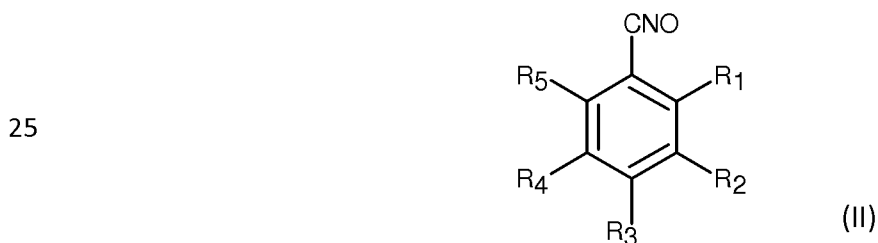
- 40 Comme groupe divalent A convient particulièrement un groupe alkylène contenant 1 à 20 atomes de carbone, préférentiellement 1 à 12 atomes de carbone, plus préférentiellement

1 à 6 atomes de carbone, encore plus préférentiellement 1 à 3 atomes de carbone. On peut citer comme groupe A divalent contenant 1 à 3 atomes de carbone qui convient le groupe méthylène.

- 5 Comme groupe divalent A peut aussi convenir un groupe arylène contenant de préférence 6 à 20 atomes de carbone, plus préférentiellement 6 à 12 atomes de carbone.

10 Conviennent tout particulièrement comme composés 1,3-dipolaires les composés choisis dans le groupe constitué par les oxydes de nitrile, les imines de nitrile et les nitrones, auquel cas Q contient un motif  $-C\equiv N\rightarrow O$ ,  $-C\equiv N\rightarrow N-$  ou  $-C=N(\rightarrow O)-$ .

Selon le mode de réalisation particulier de l'invention où Q comprend un motif  $-C\equiv N\rightarrow O$ , Q comporte préférentiellement le motif répondant à la formule (II) dans laquelle quatre des cinq symboles R1 à R5 identiques ou différents, sont chacun un atome ou un groupe  
15 d'atomes et le cinquième symbole désigne un rattachement direct ou indirect à A, sachant que R1 et R5 sont tous les deux différents de H. Les quatre des cinq symboles R1 à R5 peuvent être des groupes aliphatiques ou aromatiques. Les groupes aliphatiques peuvent contenir 1 à 20 atomes de carbone, préférentiellement 1 à 12 atomes de carbone, plus  
20 préférentiellement 1 à 6 atomes de carbone, encore plus préférentiellement 1 à 3 atomes de carbone. Les groupes aromatiques peuvent contenir 6 à 20 atomes de carbone, préférentiellement 6 à 12 atomes de carbone.

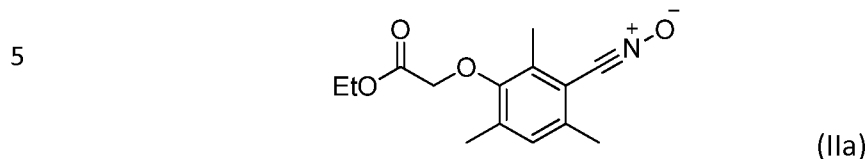


30 R1, R3 et R5 sont préférentiellement chacun un groupe alkyle de 1 à 6 atomes de carbone, plus préférentiellement de 1 à 3 atomes de carbone, encore plus préférentiellement un groupe méthyle ou éthyle.

Selon une variante de ce mode de réalisation particulier de l'invention, R1, R3 et R5 sont identiques. Selon cette variante où ils sont identiques, R1, R3 et R5 sont  
35 préférentiellement chacun un groupe alkyle de 1 à 6 atomes de carbone, plus préférentiellement de 1 à 3 atomes de carbone, encore plus préférentiellement un groupe méthyle ou éthyle.

40 Dans le cas où le cinquième symbole désigne un rattachement indirect à A, le cinquième symbole représente de préférence un hétéroatome, de préférence l'oxygène.

De manière davantage préférentielle, le composé 1,3-dipolaire est le composé 3-(2-éthoxy-2-oxoéthoxy)-2,4,6-triméthylbenzonitrile oxide répondant à la formule (IIa)



10 Selon le mode de réalisation particulier de l'invention où Q comprend un motif  $-C=N(\rightarrow O)-$ , Q comporte préférentiellement le motif répondant à la formule (III) ou (IV)



dans laquelle :

20  $Y_1$  est un groupe aliphatique, préférentiellement un groupe alkyle contenant de préférence 1 à 12 atomes de carbone, ou un groupe aromatique contenant 6 à 20 atomes de carbone, préférentiellement un groupe alkylaryle, plus préférentiellement un groupe phényle ou tolyle,

25 et  $Y_2$  est un groupe aliphatique, préférentiellement un groupe hydrocarboné saturé contenant de préférence 1 à 12 atomes de carbone et comportant un rattachement direct à A, ou un groupe aromatique contenant préférentiellement 6 à 20 atomes de carbone et comportant sur son noyau benzénique un rattachement direct à A.

30 Le procédé conforme à l'invention comprend la réaction du composé 1,3-dipolaire décrit précédemment sur au moins une insaturation d'un polymère insaturé.

35 Selon l'un quelconque mode de réalisation de l'invention, le composé 1,3-dipolaire réagit de préférence sur plusieurs insaturations du polymère insaturé, auquel cas le procédé conforme à l'invention permet la synthèse d'un polymère insaturé comportant plusieurs fonctions ester d'acide carboxylique le long de la chaîne polymère. On entend par plusieurs insaturations au moins 2 insaturations.

40 La réaction du composé 1,3-dipolaire sur le polymère est une réaction de d'addition, en l'espèce de cycloaddition [3+2].

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, les insaturations du polymère sont des liaisons carbone-carbone, de préférence des doubles liaisons carbone-carbone.

5 La réaction du composé 1,3-dipolaire sur le polymère peut être réalisée en masse, par exemple dans un mélangeur interne ou un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres. Le mélange comportant le composé 1,3-dipolaire et le polymère est par exemple porté à une température du mélangeur externe ou du mélangeur interne inférieure à 60°C, puis mis sous presse ou en étuve à des températures allant de 80°C à 200°C. Alternativement le mélange est porté à une température du mélangeur externe ou du  
10 mélangeur interne supérieure à 60°C sans traitement thermique postérieur.

La réaction d'addition du composé 1,3-dipolaire sur le polymère peut également être effectué en solution. La température à laquelle est menée la réaction est facilement ajustée par l'homme du métier à partir de ses connaissances générales en tenant compte  
15 de la concentration du milieu réactionnel, de la température de reflux du solvant, de la stabilité thermique du polymère et du composé 1,3-dipolaire. Par exemple peut convenir une température aux alentours de 60°C. Le polymère ainsi modifié peut être séparé de sa solution par tout type de moyen connu par l'homme de l'art et en particulier par une opération d'évaporation du solvant sous pression réduite ou par une opération de stripping à la vapeur d'eau.  
20

Dans la réaction d'addition du composé 1,3-dipolaire sur le polymère, on fait réagir le composé 1,3-dipolaire selon une stœchiométrie préférentielle comprise entre 0 et 5 équivalents molaires, plus préférentiellement entre 0 et 2 équivalents molaires, encore  
25 plus préférentiellement entre 0 et 1 équivalent molaire, de fonction ester d'acide carboxylique pour 100 moles d'unités monomères constituant le polymère. Pour chacune de ces plages préférentielles, la borne inférieure est avantageusement d'au moins 0.1 équivalent molaire de composé 1,3-dipolaire. La quantité de composé 1,3-dipolaire utilisée est exprimée en équivalent molaire de fonction ester d'acide carboxylique. Par exemple, si  
30 le composé 1,3-dipolaire contient une seule fonction ester d'acide carboxylique, à une mole de composé 1,3-dipolaire correspond une mole de fonction ester d'acide carboxylique. Si le composé 1,3-dipolaire contient deux fonctions ester d'acide carboxylique à une mole de composé 1,3-dipolaire correspond deux moles de fonctions ester d'acide carboxylique. Dans ce dernier cas l'utilisation du composé 1,3-dipolaire selon  
35 un équivalent molaire de fonction ester d'acide carboxylique correspond à une demi-mole de composé 1,3-dipolaire.

De manière préférentielle, que la réaction du composé 1,3-dipolaire sur le polymère soit réalisé en solution ou en masse, le polymère est au préalable antioxydé pour prévenir une  
40 éventuelle dégradation de la macrostructure du polymère au cours de la réaction.

Le polymère insaturé avant de subir la réaction d'addition du composé 1,3-dipolaire présente au moins une et de préférence plusieurs insaturations qui sont susceptibles de réagir avec le composé 1,3 dipolaire conforme à l'invention.

5

Le polymère insaturé est de préférence un polymère diénique, plus préférentiellement un élastomère diénique.

Par polymère diénique, doit être compris un polymère comprenant des unités monomères diéniques, en particulier des unités de monomères 1,3-diéniques.

Par élastomère (ou indistinctement caoutchouc) "diénique", doit être compris de manière connue un élastomère constitué au moins en partie (i.e., un homopolymère ou un copolymère) d'unités monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

Ces élastomères diéniques peuvent être classés dans deux catégories : "essentiellement insaturés" ou "essentiellement saturés". On entend en général par "essentiellement insaturé", un élastomère diénique issu au moins en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 15% (% en moles); c'est ainsi que des élastomères diéniques tels que les caoutchoucs butyle ou les copolymères de diènes et d'alpha-oléfines type EPDM n'entrent pas dans la définition précédente et peuvent être notamment qualifiés d'élastomères diéniques "essentiellement saturés" (taux de motifs d'origine diénique faible ou très faible, toujours inférieur à 15%). Dans la catégorie des élastomères diéniques "essentiellement insaturés", on entend en particulier par élastomère diénique "fortement insaturé" un élastomère diénique ayant un taux de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50%.

Ces définitions étant données, on entend plus particulièrement par élastomère diénique susceptible d'être utilisé dans les compositions conformes à l'invention:

(a) - tout homopolymère d'un monomère diène conjugué, notamment tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone;

(b) - tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinyle aromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone;

(c) - un copolymère ternaire obtenu par copolymérisation d'éthylène, d'une  $\alpha$ -oléfine ayant 3 à 6 atomes de carbone avec un monomère diène non conjugué ayant de 6 à 12

atomes de carbone, comme par exemple les élastomères obtenus à partir d'éthylène, de propylène avec un monomère diène non conjugué du type précité tel que notamment l'hexadiène-1,4, l'éthylidène norbornène, le dicyclopentadiène;

5 (d) - un copolymère d'isobutène et d'isoprène (caoutchouc butyle), ainsi que les versions halogénées, en particulier chlorées ou bromées, de ce type de copolymère.

10 Bien qu'elle s'applique à tout type d'élastomère diénique, l'homme du métier du pneumatique comprendra que la présente invention est de préférence mise en œuvre avec des élastomères diéniques essentiellement insaturés, en particulier du type (a) ou (b) ci-dessus.

Dans le cas de copolymères du type (b), ceux-ci contiennent de 20 à 99% en poids d'unités diéniques et de 1 à 80% en poids d'unités vinylaromatique.

15 A titre de diènes conjugués conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-1,3-butadiènes tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, un aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène.

20 A titre de composés vinylaromatiques conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène.

25 Préférentiellement, l'élastomère diénique est un élastomère essentiellement insaturé choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes (BR), les polyisoprènes, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène, et les mélanges de ces élastomères. A titre d'élastomère diénique convient tout particulièrement un  
30 polybutadiène (BR), un copolymère de butadiène et de styrène (SBR), un caoutchouc naturel (NR) ou un polyisoprène de synthèse (IR) présentant préférentiellement un taux molaire de liaison cis-1,4 supérieur à 90%.

35 L'invention a également pour objet le polymère qui peut être obtenu par le procédé décrit selon l'un quelconque de ses modes de réalisation.

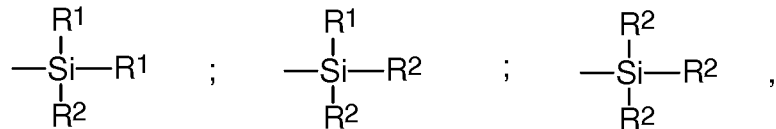
40 Le polymère conforme à l'invention peut être utilisé dans une composition polymère qui peut contenir en plus du polymère conforme à l'invention une charge, de préférence renforçante. A titre de charge renforçante, on peut citer le noir de carbone, une charge inorganique renforçante telle que de la silice à laquelle est associé de manière connue un

agent de couplage, ou encore un mélange de ces deux types de charge comme une silice renforcante ou un noir de carbone. L'agent de couplage, notamment un silane, (ou agent de liaison) est au moins bifonctionnel destiné à assurer une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge inorganique (surface de ses particules) et le polymère. On utilise en particulier des organosilanes ou des polyorganosiloxanes au moins bifonctionnels. On utilise notamment des silanes polysulfurés, dits "symétriques" ou "asymétriques" selon leur structure particulière, tels que décrits par exemple dans les demandes WO03/002648 (ou US 2005/016651) et WO03/002649 (ou US 2005/016650). Conviennent en particulier, sans que la définition ci-après soit limitative, des silanes polysulfurés répondant à la formule générale (V)



dans laquelle :

- x est un entier de 2 à 8 (de préférence de 2 à 5) ;
- les symboles A, identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné divalent (de préférence un groupement alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ou un groupement arylène en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, plus particulièrement un alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, notamment en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, en particulier le propylène) ;
- les symboles Z, identiques ou différents, répondent à l'une des trois formules ci-après:



dans lesquelles:

- les radicaux R<sup>1</sup>, substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cycloalkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub> ou aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> (de préférence des groupes alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cyclohexyle ou phényle, notamment des groupes alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, plus particulièrement le méthyle et/ou l'éthyle).
- les radicaux R<sup>2</sup>, substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ou cycloalkoxy en C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub> (de préférence un groupe choisi parmi alkoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> et cycloalkoxy en C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, plus préférentiellement encore un groupe choisi parmi alkoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, en particulier méthoxy et éthoxy).

La composition peut comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions polymères, comme par exemple des plastifiants ou des huiles d'extension, des pigments, des agents de protection tels que cires

anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue, un système de réticulation.

Les caractéristiques précitées de la présente invention, ainsi que d'autres, seront mieux comprises à la lecture de la description suivante de plusieurs exemples de réalisation de l'invention, donnés à titre illustratif et non limitatif.

## II. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

10

### II.1-Mesures et tests utilisés :

#### Analyse RMN :

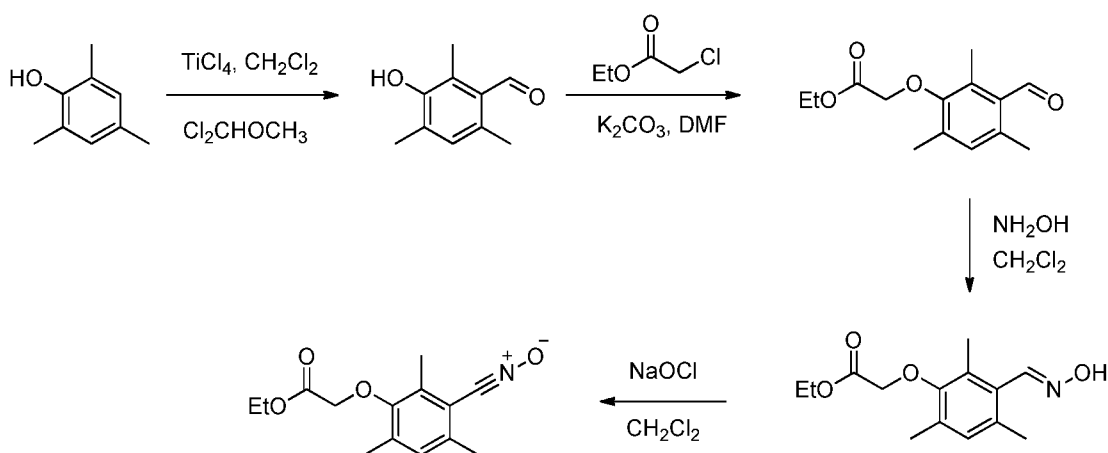
L'analyse structurale ainsi que la détermination des puretés molaires des molécules de synthèses sont réalisées par une analyse RMN. Les spectres sont acquis sur un spectromètre Avance 3 400 MHz BRUKER équipé d'une sonde " large bande " BBFO-zgrad 5 mm. L'expérience RMN  $^1\text{H}$  quantitative, utilise une séquence simple impulsion  $30^\circ$  et un délai de répétition de 3 secondes entre chacune des 64 acquisitions. Les échantillons sont solubilisés dans le diméthylsulfoxyde deutéré (DMSO). Ce solvant est également utilisé pour le signal de lock. La calibration est réalisée sur le signal des protons du DMSO deutéré à 2.44 ppm et sur les carbones du DMSO deutéré à 39.5ppm par rapport à une référence TMS à 0ppm. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  couplé aux expériences 2D HSQC  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  et HMBC  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  permettent la détermination structurale des molécules (cf tableaux d'attributions). Les quantifications molaires sont réalisées à partir du spectre RMN 1D  $^1\text{H}$  quantitatif.

25

### II.2-Synthèse du composé 1,3-dipolaire 3-(2-ethoxy-2-oxoethoxy)-2,4,6-triméthylbenzonnitrile oxide :

Ce composé peut être préparé selon le schéma réactionnel suivant :

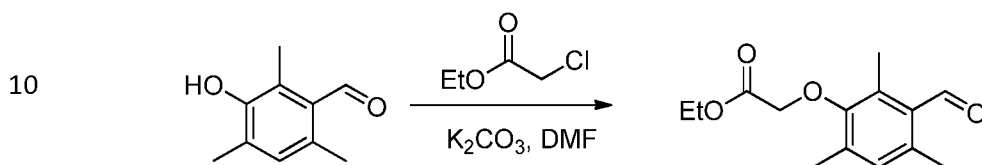
30



40

La préparation du composé 3-hydroxy-2,4,6-triméthylbenzaldéhyde est décrite dans l'article Yabukov, A. P. ; Tsyganov, D.V. ; Belen'kii, L.I. ; Krayushkin, M.M. ; *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science (English Translation)* ; vol. 40 ; nb 7.2 ; (1991) ; p. 1427-1432 ; *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya* ;  
 5 nb. 7 (1991) ; p 1609-1615.

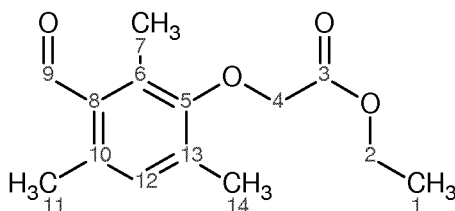
II.2-1-Synthèse de l'éthyl-2-(3-formyl-2,4,6-triméthylphénoxy)acétate:



Un mélange de 3-hydroxy-2,4,6-triméthylbenzaldéhyde (30,00 g, 0,183 mol.) et K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
 15 (18,94 g, 0,137 mol) dans le DMF (110 ml) est agité à température ambiante pendant 10-15 minutes. A ce mélange est ajouté l'éthyle de chloroacétate (22,4 g, 0,183 mol.) dans le DMF (15 ml). La température du mélange est portée à 74°C pendant 4 heures. Après retour à température ambiante, le mélange est dilué par l'eau (800 ml) et CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (150 ml). La phase aqueuse est extraite par CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 fois par 50 ml). Les phases organiques sont  
 20 rassemblées puis lavées par une solution de NaOH (5,0 g, 0,125 mol) dans l'eau (100 ml), lavées par l'eau (4 fois par 100 ml) et concentrées sous pression réduite jusqu'à 21 mbar (36°C). Un solide blanc (42,96 g, rendement 94 %) de point de fusion 55 °C est obtenu. La pureté molaire est supérieure à 98 % (RMN <sup>1</sup>H).

Analyse RMN :

25

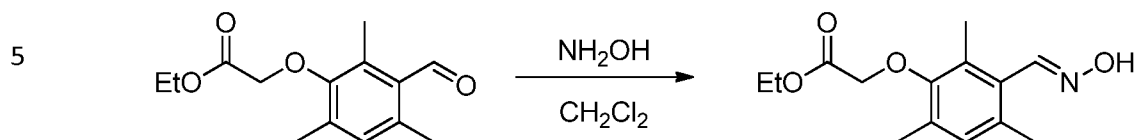


Solvant : DMSO

N°	$\delta_{1H}$ (ppm)	$\delta_{13C}$ (ppm)
1	1.18	14.4
2	4.13	60.9
3	/	168.8
4	4.37	49.5
5	/	153.9
6/10/13	/	Entre 130 et 140
7	2.39	12.4
8	/	131.7

N°	$\delta_{1H}$ (ppm)	$\delta_{13C}$ (ppm)
9	10.36	194.1
11	2.39	19.7
12	6.94	132.1
14	2.20	16.7

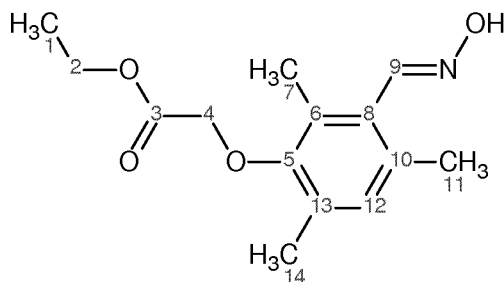
II.2-2-Synthèse de l'éthyl-2-(3-((hydroxyimino)méthyl)-2,4,6-triméthylphénoxy)acétate :



10 A une solution d'éthyl-2-(3-formyl-2,4,6-triméthylphénoxy)acétate (42,5 g, 0,170 mol) dans EtOH (250 ml) à 40°C est ajoutée une solution aqueuse d'hydroxylamine (13,5 g, 0,204 mol, 50 % dans l'eau, Aldrich) dans EtOH (25 ml). Le milieu réactionnel est ensuite agité à une température comprise entre 45°C et 50°C. Après 4 heures à cette température, de l'eau (50 ml) est ajoutée au milieu réactionnel. Le milieu réactionnel est évaporé sous pression réduite ( $T_{\text{bain}}$  37 °C, 80 mbar) jusqu'à obtention d'une suspension. Le précipité obtenu est

15 filtré et lavé sur le filtre par EtOH/eau (15 ml / 45 ml), puis par EtOH / éther de pétrole (15 ml / 45 ml) et enfin par l'éther de pétrole (2x30 ml). Le produit obtenu est séché sous pression atmosphérique à température ambiante. Un solide blanc (31,83 g, rendement 73 %) de point de fusion 89 °C est obtenu. La pureté molaire est supérieure à 99 % (RMN  $^1H$ ).

20 Analyse RMN :

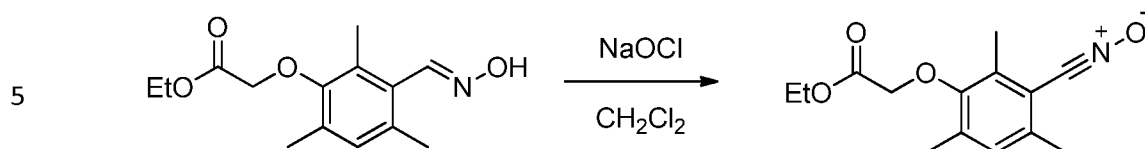


Solvant : DMSO

N°	$\delta_{1H}$ (ppm)	$\delta_{13C}$ (ppm)
1	1.17	13.8
2	4.13	60.2
3	/	168.5
4	4.34	68.8
5	/	152.9

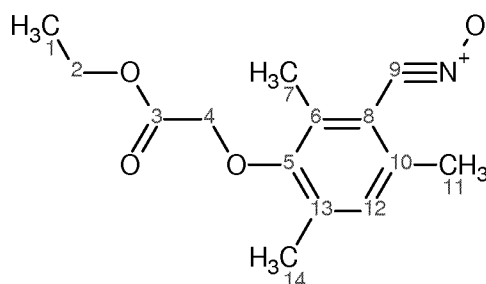
N°	$\delta_{1H}$ (ppm)	$\delta_{13C}$ (ppm)
6/8/10/13	/	Entre 129.2 et 132.2
7	2.17	13.2
9	8.19	147.3
11	2.18	20.1
12	6.86	130.3
14	2.14	15.6

II.2-3-Synthèse du 3-(2-éthoxy-2-oxoéthoxy)-2,4,6-triméthylbenzonitrile oxide :



Une solution d'éthyl-2-(3-((hydroxyimino)méthyl)-2,4,6-triméthylphénoxy)acétate (20,0 g, 0,075 mol) dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (450 ml) est refroidie jusqu'à  $-4^\circ\text{C}$ . Une fois à cette température, de l'eau de Javel (4 % du chlore actif, Aldrich) (92 ml) est ajoutée goutte à goutte pendant 5 minutes. La température du milieu réactionnel pendant l'addition est maintenue entre  $-4^\circ\text{C}$  et  $-1^\circ\text{C}$ . Le milieu réactionnel est ensuite agité pendant 35 minutes entre 0 et  $5^\circ\text{C}$  puis agité jusqu'à retour à température ambiante (3,0 – 3,5 heures). La phase aqueuse est séparée et lavée par  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 fois par 20 ml). Les phases organiques rassemblées sont lavées par l'eau (3 fois par 75 mL) et concentrées sous pression réduite (Tbain  $25^\circ\text{C}$ ) jusqu'à 50 ml (97 g). La solution obtenue est diluée par l'éther de pétrole (120 ml, fractions  $40/60^\circ\text{C}$ ) et concentrée sous pression réduite (Tbain  $25^\circ\text{C}$ ) jusqu'à formation d'un précipité. Après 4-5 heures à  $-18^\circ\text{C}$ , le précipité est filtré et lavé sur le filtre par un mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / l'éther de pétrole (5 ml / 20 ml), puis par l'éther de pétrole (2 fois par 25 ml, fractions  $40/60^\circ\text{C}$ ) et enfin séché pendant 12 heures sous pression atmosphérique à température ambiante. Un solide blanc (13,67 g, 0,052 mol, rendement 69 %) de point de fusion  $102^\circ\text{C}$  est obtenu. La pureté molaire est supérieure à 99 % (RMN  $^1\text{H}$ ).

Analyse RMN :



25 Solvant : DMSO

N°	$\delta_{1H}$ (ppm)	$\delta_{13C}$ (ppm)
1	1.17	13.7
2	4.13	60.3
3	/	168.3
4	4.41	68.8
5	/	152.8
6/10	/	133.8/137.1
7	2.27	14.3
8	/	111.8
9	/	/
11	2.27	19.5
12	7.01	130.0
13	/	134.3
14	2.18	16.0

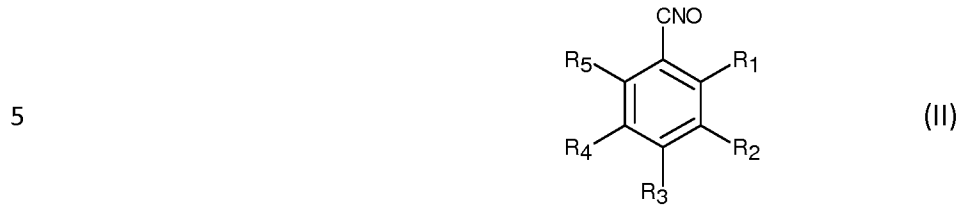
**II.3-Addition du composé 1,3-dipolaire 3-(2-éthoxy-2-oxoéthoxy)-2,4,6-triméthylbenzonnitrile oxide sur un polymère :**

- 5 On utilise le composé 1,3-dipolaire obtenu selon le mode opératoire décrit ci-dessus. Le polymère est un SBR qui contient 26% de motif styrène et 24% de motif 1,2 de la partie butadiénique.
- On incorpore l'éthyl-2-(3-(nitrileoxide)méthyl)-2,4,6-triméthylphénoxy)acétate (0,79g, 3,01 mmol), de pureté RMN de 99%mol, à 20g de SBR sur outil à cylindres (mélangeur externe à 10 30°C). Le mélange est homogénéisé en 15 passes portefeuille. Cette phase de mélangeage est suivie d'un traitement thermique à 120°C pendant 10 minutes sous presse à 10 bars de pression. L'analyse par RMN  $^1H$  a permis de déterminer un taux molaire d'addition du composé 1,3-dipolaire de 0.91%mol et un rendement molaire d'addition de 91%.

## REVENDICATIONS

- 5 1. Procédé pour synthétiser un polymère insaturé comportant au moins une fonction ester d'acide carboxylique le long de la chaîne polymère qui comprend la réaction d'un composé 1,3-dipolaire sur au moins une insaturation du polymère insaturé, lequel composé 1,3-dipolaire comprend un groupe Q et un groupe B reliés entre eux par un groupe A dans lequel :
- 10 Q comprend un dipôle contenant au moins et de préférence un atome d'azote,  
B représente une fonction ester d'acide carboxylique,  
A, de préférence divalent, est un atome ou un groupe d'atomes reliant Q à B.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel B répond à la formule (I)
- 15 
$$-C(OR)=O \quad (I)$$
  
dans laquelle R est un groupe carboné pouvant contenir au moins un hétéroatome.
3. Procédé selon la revendication 2 dans lequel le groupe carboné contient 1 à 20, préférentiellement 1 à 12, plus préférentiellement 1 à 6, encore plus préférentiellement 1 à 3 atomes de carbone.
- 20
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel A est un groupe contenant jusqu'à 20 atomes de carbone et pouvant contenir au moins un hétéroatome.
- 25
5. Procédé selon la revendication 4 dans lequel A est un groupe aliphatique contenant préférentiellement 1 à 20 atomes de carbone, plus préférentiellement 1 à 12 atomes de carbone, encore plus préférentiellement 1 à 6 atomes de carbone, ou un groupe aromatique contenant préférentiellement 6 à 20 atomes de carbone, plus préférentiellement 6 à 12 atomes de carbone.
- 30
6. Procédé selon la revendication 5 dans lequel A est un groupe alkylène contenant de préférence 1 à 3 atomes de carbone.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel le composé 1,3-dipolaire est choisi dans le groupe constitué par les oxydes de nitrile, les imines de nitrile et les nitrones.
- 35
- 40

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel Q comporte le motif répondant à la formule (II) :



dans laquelle :

- 10 quatre des cinq symboles R1 à R5 identiques ou différents, sont chacun un atome ou un groupe d'atomes, préférentiellement un groupe aliphatique ou un groupe aromatique et le cinquième symbole désigne un rattachement direct ou indirect à A, sachant que R1 et R5 sont tous les deux différents de H.

- 15 9. Procédé selon la revendication 8 dans lequel R1, R3 et R5 sont identiques.

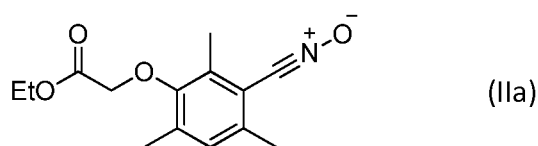
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 9 dans lequel R1, R3 et R5 sont chacun un groupe alkyle de 1 à 6 atomes de carbone, préférentiellement de 1 à 3 atomes de carbone.

- 20 11. Procédé selon la revendication 10 dans lequel R1, R3 et R5 sont chacun un méthyle ou éthyle.

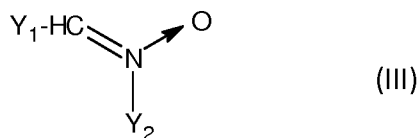
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 11 dans lequel le cinquième symbole désigne un rattachement indirect à A.

- 25 13. Procédé selon la revendication 12 dans lequel le cinquième symbole représente un hétéroatome, de préférence l'oxygène.

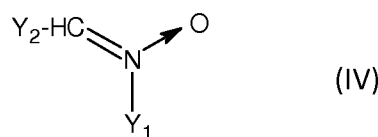
- 30 14. Procédé selon la revendication 13 dans lequel le composé 1,3-dipolaire est de formule (IIa)



- 35 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel Q comporte le motif répondant à la formule (III) ou (IV) :



5



dans laquelle :

10  $\text{Y}_1$  est un groupe aliphatique, préférentiellement un groupe alkyle contenant de préférence 1 à 12 atomes de carbone, ou un groupe aromatique contenant 6 à 20 atomes de carbone, préférentiellement un groupe alkylaryle, plus préférentiellement un groupe phényle ou tolyle,

15 et  $\text{Y}_2$  est un groupe aliphatique, préférentiellement un groupe hydrocarboné saturé contenant de préférence 1 à 12 atomes de carbone et comportant un rattachement direct à A, ou un groupe aromatique contenant préférentiellement 6 à 20 atomes de carbone et comportant sur son noyau benzénique un rattachement direct à A.

20 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 dans lequel on fait réagir le composé 1,3-dipolaire selon une stœchiométrie comprise entre 0 et 5 équivalents molaires, préférentiellement entre 0 et 2 équivalents molaires, plus préférentiellement entre 0 et 1 équivalent molaire de fonction ester pour 100 moles d'unités monomères constituant le polymère.

25 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 dans lequel le polymère insaturé est un polymère diénique, préférentiellement un élastomère diénique, plus préférentiellement un élastomère diénique essentiellement insaturé, encore plus préférentiellement un élastomère essentiellement insaturé choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène, les  
30 copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

18. Polymère susceptible d'être obtenu par le procédé défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 17.

35 19. Composition qui comprend une charge et un polymère défini selon la revendication 18.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2015/060927

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 INV. C08F8/30 C08L9/00 C08L9/06 C08K3/00  
 ADD.  
 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)  
 C08F C08L C08K  
 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 943 065 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 17 September 2010 (2010-09-17) the whole document	1-19
A	FR 2 981 354 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 19 April 2013 (2013-04-19) the whole document	1-19

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  3 August 2015	Date of mailing of the international search report  11/08/2015
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Trauner, H
--	--------------------------------------

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/060927

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
FR 2943065	A1	17-09-2010	CN 102356126 A	15-02-2012
			EP 2408858 A1	25-01-2012
			FR 2943065 A1	17-09-2010
			JP 2012520385 A	06-09-2012
			US 2012065292 A1	15-03-2012
			WO 2010105984 A1	23-09-2010
-----				
FR 2981354	A1	19-04-2013	EP 2768886 A2	27-08-2014
			FR 2981354 A1	19-04-2013
			US 2014228510 A1	14-08-2014
			WO 2013057083 A2	25-04-2013
-----				

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2015/060927

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08F8/30 C08L9/00 C08L9/06 C08K3/00 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08F C08L C08K		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 943 065 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 17 septembre 2010 (2010-09-17) le document en entier -----	1-19
A	FR 2 981 354 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 19 avril 2013 (2013-04-19) le document en entier -----	1-19
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> 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  3 août 2015		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  11/08/2015
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, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  Trauner, H

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2015/060927

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2943065	A1	17-09-2010	CN 102356126 A	15-02-2012
			EP 2408858 A1	25-01-2012
			FR 2943065 A1	17-09-2010
			JP 2012520385 A	06-09-2012
			US 2012065292 A1	15-03-2012
			WO 2010105984 A1	23-09-2010
-----				
FR 2981354	A1	19-04-2013	EP 2768886 A2	27-08-2014
			FR 2981354 A1	19-04-2013
			US 2014228510 A1	14-08-2014
			WO 2013057083 A2	25-04-2013
-----				