

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11 N° de publication : 3 060 570

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

21 N° d'enregistrement national : 16 62762

51 Int Cl⁸ : C 08 C 19/00 (2017.01), C 08 C 19/22, B 29 B 7/46, 7/82, 7/90, 9/12, C 08 L 15/00

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 19.12.16.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 22.06.18 Bulletin 18/25.

56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite par actions — FR et MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. Société anonyme — CH.

72 Inventeur(s) : SAID-DIATTA ROKHIYATOU.

73 Titulaire(s) : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite par actions, MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. Société anonyme.

74 Mandataire(s) : MANUF FSE PNEUMATIQUES MICHELIN Société en commandite par actions.

54 PROCEDE DE PREPARATION D'UN ELASTOMERE DIENIQUE MODIFIE PAR UN COMPOSE 1,3-DIPOLAIRE PAR EXTRUSION REACTIVE.

57 La présente invention concerne un procédé de préparation d'un élastomère diénique modifié par un composé 1,3-dipolaire par extrusion réactive d'un mélange d'un élastomère diénique et d'un composé 1,3-dipolaire dans une extrudeuse baxis à une température d'extrusion supérieure à 100°C. Un tel procédé est reproductible et permet une bonne maîtrise de la réaction de greffage.

FR 3 060 570 - A1



5 La présente invention concerne un procédé de modification d'un élastomère diénique par réaction de greffage d'un composé 1,3-dipolaire.

La modification d'élastomère diénique par un composé 1,3-dipolaire est connue. La modification a lieu par une réaction de cycloaddition [3+2] du composé 1,3-dipolaire sur les
10 doubles liaisons des unités diéniques de l'élastomère. Très souvent, le composé 1,3-dipolaire utilisé est un composé qui outre le dipôle porte une fonction chimique, ce qui permet de greffer des fonctions chimiques pendantes sur l'élastomère. De tels élastomères modifiés peuvent être destinés pour une utilisation dans des compositions de caoutchouc pour pneumatique. Ces réactions de modification peuvent être conduites en solution ou en
15 masse, par exemple dans un mélangeur interne comme cela est par exemple décrit dans les documents WO 2012007442, WO 2015059271, WO 2015177105. Lorsque l'élastomère modifié est destiné à être utilisé dans une composition de caoutchouc comprenant une charge renforçante et que plusieurs dizaines ou centaines de kilogrammes d'élastomère diénique sont modifiés dans un mélangeur interne par malaxage thermomécanique de
20 l'élastomère diénique et du composé 1,3-dipolaire, la réaction de modification est suivie de l'ajout et de l'incorporation de la charge renforçante, et éventuellement des autres ingrédients de la composition. On mélange l'ensemble par un malaxage thermomécanique dans le mélangeur interne, puis on procède à la tombée du mélange chargé pour le récupérer. A la tombée, on constate que le mélange chargé tombe en poudre, ce qui rend
25 très difficile l'utilisation du mélange chargé pour les étapes ultérieures de préparation de la composition de caoutchouc. On constate aussi que le rendement de greffage est fluctuant et peut atteindre des valeurs relativement faibles.

Les Demanderesses poursuivant leurs efforts ont trouvé un nouveau procédé en masse qui
30 permet d'obtenir des rendements de greffage élevés et sensiblement constants dans le cas où de grosses quantités d'élastomère sont modifiées.

L'invention a donc pour objet un procédé de préparation d'un élastomère diénique modifié par un composé 1,3-dipolaire par une réaction de greffage, caractérisé en ce qu'il comprend
35 une étape a) d'extrusion réactive d'un mélange d'un élastomère diénique et d'un composé 1,3-dipolaire dans une extrudeuse baxis comprenant un fourreau, un jeu de deux vis sans fin, une zone d'alimentation, une zone de mélangeage et une filière, la température d'extrusion étant supérieure à 100°C.

Un autre objet de l'invention est un procédé de préparation d'une composition de caoutchouc à base d'un élastomère diénique modifié par un composé 1,3-dipolaire et d'une charge renforçante qui comprend les étapes suivantes :

- 5 - une étape a) d'extrusion réactive d'un mélange d'un élastomère diénique et d'un composé 1,3-dipolaire dans une extrudeuse bivis comprenant un fourreau, un jeu de deux vis sans fin, une zone d'alimentation, une zone de mélangeage et une filière pour former un élastomère diénique modifié, la température d'extrusion étant supérieure à 100°C,
- 10 - une étape d'incorporation d'une charge renforçante à l'élastomère diénique modifié, par un malaxage thermomécanique dans un mélangeur interne.

L'invention a aussi pour objet un granulé d'élastomère diénique modifié par une réaction de greffage d'un composé 1,3-dipolaire susceptible d'être obtenu par le procédé conforme à l'invention dans lequel l'étape a) est suivie d'une étape de granulation de l'élastomère diénique modifié.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation de granulés conformes à l'invention dans une composition de caoutchouc comprenant une charge renforçante.

20

I. DESCRIPTION DETAILLEE 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).

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

Par l'expression composition "à base de", il faut entendre dans la présente description une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction in situ des différents constituants utilisés, certains de ces constituants de base (par exemple l'élastomère, la charge ou autre additif classiquement utilisé dans une composition de caoutchouc destinée à la fabrication de pneumatique) étant susceptibles de, ou destinés à réagir entre eux, au moins en partie, lors des différentes phases de fabrication de la composition destinée à la fabrication de pneumatique.

40 Les composés mentionnés dans la description peuvent être d'origine fossile ou biosourcés. Dans ce dernier cas, ils peuvent être, partiellement ou totalement, issus de la biomasse ou

obtenus à partir de matières premières renouvelables issues de la biomasse. Sont concernés notamment les polymères, les composés 1,3-dipolaires.

5 Par élastomère (ou indistinctement caoutchouc) "diénique", doit être compris de manière connue un (ou plusieurs) 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 définitions étant données, on entend plus particulièrement par élastomère diénique susceptible d'être utilisé dans les compositions conformes à l'invention :

10 (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;

15 (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) - tout copolymère ternaire obtenu par copolymérisation d'éthylène, d'une α -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
20 l'hexadiène-1,4, l'éthylidène norbornène, le dicyclopentadiène;

(d) - tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués avec l'éthylène, une α -monooléfine aliphatique acyclique ayant 3 à 18 atomes de carbone ou leur mélange comme par exemple ceux décrits dans le document WO 2005028526, WO 2004035639 et WO 2007054224 ;
25

Préférentiellement, l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et leurs mélanges. De tels copolymères sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymères
30 d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR), les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR), les copolymères d'éthylène et de butadiène. Plus préférentiellement, l'élastomère diénique est un polyisoprène comprenant plus de 90% en mole de liaison 1,4-cis. Peuvent convenir tout particulièrement les polyisoprènes de synthèse ayant une telle microstructure.

35 L'élastomère diénique contient de préférence un antioxydant. L'antioxydant peut être tout antioxydant, notamment tout antioxydant utilisé conventionnellement pour protéger les élastomères diéniques. Bien entendu, l'antioxydant peut être un mélange de plusieurs antioxydants. Par exemple, on peut citer les antioxydants appartenant à la famille des
40 phénols, des amines, des quinones, des tocophérols, des tocotriénols, des thiols. A titre d'exemple, conviennent les dérivés de la paraphénylènediamine, encore dénommés de

manière connue para-phénylène diamines substituées, tels que par exemple la N-1,3-diméthylbutyl-N'-phényl-p-phénylène-diamine (plus connue sous le terme abrégé "6-PPD"), la N-isopropyl-N'-phényl-p-phénylènediamine (en abrégé "I-PPD"), la phényl-cyclohexyl-p-phénylène-diamine, la N,N'-di(1,4-diméthyl-pentyl)-p-phénylène-diamine, la N,N'-diaryl-p-phénylène diamine ("DTPD"), la diaryl-p-phénylène-diamine ("DAPD"), la 2,4,6-tris-(N-1,4-diméthylpentyl-p-phenylenediamino)-1,3,5-triazine, et les mélanges de telles diamines, les dérivés de la quinoléine ("TMQ") tels que par exemple la 1,2-dihydro-2,2,4-triméthylquinoléine et la 6-éthoxy-1,2-dihydro-2,2,4-triméthyl-quinoléine, les dérivés des phénols, notamment ceux du crésol, tels que le 2,2'-méthylènebis(6-tert-butyl-4-méthylphénol) connu sous le nom de « AO2246 », les copolymères de dicyclopentadiène et de para-crésol, en particulier l'antioxydant « Struktol LA229 » de Schill & Seilacher, les dérivés des diphénylamines ou triphénylamines substituées, telles que décrites par exemple dans les demandes WO 2007/121936, WO 2008/055683 et WO2009/138460, en particulier la 4,4'-bis(isopropylamino)-triphénylamine, la 4,4'-bis(1,3-diméthylbutylamino)-triphénylamine, la 4,4'-bis(1,4-diméthylpentylamino)-triphénylamine, la 4,4',4''-tris(1,3-diméthylbutylamino)-triphénylamine, la 4,4',4''-tris(1,4-diméthylpentylamino)-triphénylamine.

Typiquement, le taux d'antioxydant est compris entre 1 et 20 pce. La présence d'antioxydant dans l'élastomère diénique permet de minimiser, voire de limiter les évolutions de macrostructure de l'élastomère diénique qui pourraient découler du passage de l'élastomère diénique dans l'extrudeuse. Le taux maximum d'antioxydant à introduire dans l'élastomère diénique peut se justifier pour des raisons économiques, à savoir minimiser le coût lié au prix de l'antioxydant.

L'élastomère diénique peut être un élastomère étendu. On entend par élastomère étendu un élastomère auquel un plastifiant a été ajouté, notamment de façon conventionnelle par exemple dans le procédé de finition de l'élastomère diénique. A titre de plastifiant, on peut citer les huiles d'extension traditionnellement utilisées dans les compositions de caoutchouc pour pneumatique, telles que les huiles naphthéniques, les huiles paraffiniques, les huiles DAE, les huiles MES (*Medium Extracted Solvates*), les huiles TDAE (*Treated Distillate Aromatic Extracts*), les huiles RAE (*Residual Aromatic Extract oils*), les huiles TRAE (*Treated Residual Aromatic Extract*) et les huiles SRAE (*Safety Residual Aromatic Extract oils*), les huiles minérales.

Le terme composé 1,3-dipolaire est compris selon la définition donnée par IUPAC. Le dipôle du composé 1,3-dipolaire peut être un oxyde de nitrile, une nitrone ou un nitrile imine, de préférence est un oxyde de nitrile.

Lorsque le dipôle du composé 1,3-dipolaire est un oxyde de nitrile, le composé 1,3-dipolaire comprend de préférence un noyau benzénique qui est substitué par le dipôle. De manière plus préférentielle, le noyau benzénique est aussi substitué en ortho du dipôle. Ces modes

de réalisation préférentiels permettent d'optimiser encore davantage le rendement de greffage. En effet, la présence du noyau benzénique dans la structure du composé 1,3-dipolaire, en particulier substitué en ortho, confère une meilleure stabilité du composé 1,3-dipolaire au stockage avant sa mise en contact avec l'élastomère diénique.

5

Le composé 1,3-dipolaire outre le dipôle peut porter une autre fonction chimique. A titre de fonction chimique, on peut citer les groupes pouvant s'associer par liaisons hydrogène comme ceux décrits dans le document WO 2012007441, tout particulièrement les groupes contenant un hétérocycle diazoté et carbonylé à 5 membres tel que le groupe 2-oxoimidazolidin-1-yle, les groupes pouvant interagir avec la surface d'une charge renforçante usuellement utilisée dans les compositions de caoutchouc pour pneumatique tels que des groupes imidazole, ester, oxazoline, thiazoline, alcoxysilane et allylétain comme décrits respectivement dans les documents WO 2015059271, WO2015177105 et WO 2006045088.

15

La quantité de composé 1,3-dipolaire dans le mélange d'élastomère diénique et de composé 1,3-dipolaire, exprimée en mole pour 100 moles de motifs d'élastomère, peut varier dans une large mesure, par exemple dans une gamme comprise entre 0.01 et 50, de préférence de 0.01 à 3. Elle est indexée sur le rendement de greffage et le taux de greffage souhaité sur l'élastomère diénique qui dépend de l'application envisagée de l'élastomère diénique modifié.

20

Le procédé conforme à l'invention a pour caractéristique essentielle de comprendre une étape d'extrusion réactive du mélange de l'élastomère diénique et du composé 1,3-dipolaire. Cette étape est appelée étape a). L'extrudeuse utile aux besoins de l'invention est une extrudeuse bvis. De façon conventionnelle, elle comprend un fourreau, une zone d'alimentation, une zone de mélangeage, un jeu de deux vis sans fin et une filière.

25

L'élastomère diénique et le composé 1,3-dipolaire sont introduits dans la zone d'alimentation de l'extrudeuse, typiquement par la trémie. Tout en alimentant l'extrudeuse en élastomère diénique, on introduit simultanément le composé 1,3-dipolaire.

30

Alternativement, l'élastomère diénique et le composé 1,3-dipolaire sont introduits séparément dans l'extrudeuse, l'introduction de l'élastomère diénique se faisant dans la zone d'alimentation de l'extrudeuse, l'introduction du composé 1,3-dipolaire se faisant en aval de celle de l'élastomère diénique. Typiquement, on alimente l'extrudeuse en élastomère diénique par la trémie d'alimentation qui équipe de façon conventionnelle une extrudeuse. Le composé 1,3-dipolaire est introduit de préférence dans la zone de mélangeage de l'extrudeuse, conventionnellement en aval de la zone d'alimentation. Cette alternative est avantageuse, car elle permet une répartition davantage homogène du

40

composé 1,3-dipolaire dans l'élastomère diénique. Il s'ensuit que le taux de greffage de l'élastomère diénique ne fluctue quasiment pas en sortie de filière.

5 Dans l'extrudeuse, l'élastomère diénique s'échauffe sous l'effet des contraintes mécaniques, notamment dans la zone de mélangeage. Un complément de chaleur, par exemple apporté par un fluide caloporteur circulant dans une double enveloppe de l'extrudeuse peut être nécessaire pour augmenter encore davantage la température d'extrusion. On appelle température d'extrusion la température de consigne appliquée à l'intérieur de l'extrudeuse, en particulier au fourreau. La température d'extrusion est supérieure à 100°C. De 10 préférence, la température d'extrusion est comprise entre 110 et 140°C. De manière encore plus préférentielle, la température d'extrusion dans la zone allant depuis la zone de mélangeage jusqu'à l'extrémité du jeu des deux vis la plus proche de la filière est comprise entre 110 et 140°C. Une telle gamme de température permet d'obtenir le meilleur compromis entre le rendement de greffage et la productivité. La productivité est régie par le 15 débit de l'élastomère diénique dans l'extrudeuse qui est lui-même ajusté en fonction du temps de séjour que l'on souhaite appliquer à l'élastomère diénique dans l'extrudeuse depuis la zone de mélangeage jusqu'à la filière de l'extrudeuse.

20 Les temps de séjour sont typiquement courts, notamment d'au plus 5 minutes, de préférence inférieurs à 5 minutes. Des temps de séjour allant de 30 secondes à 2 minutes peuvent suffire pour obtenir à la fois un bon rendement de greffage et une bonne maîtrise du taux de greffage, ce qui garantit une bonne reproductibilité du procédé. Ces performances de procédé sont réalisées sans être au détriment des propriétés de l'élastomère diénique, puisque la mise en œuvre du procédé ne s'accompagne pas de 25 réticulation de l'élastomère diénique. Le procédé conforme à l'invention permet d'extruder sans appliquer des conditions particulières quant à l'atmosphère à l'intérieur du fourreau. Typiquement, l'extrusion a lieu sous air ambiant. A la sortie de l'extrudeuse, après passage dans la filière, on récupère l'élastomère diénique modifié. L'élastomère diénique modifié est un élastomère diénique dont les unités diéniques ont réagi par réaction de cycloaddition 30 [3+2] avec le composé 1,3-dipolaire.

A la sortie de l'extrudeuse, l'élastomère diénique modifié est de préférence découpé en granulés selon une étape de granulation, étape bien connue de l'homme du métier. Tout 35 dispositif connu pour découper les élastomères diéniques dans les procédés de fabrication des caoutchoucs synthétiques peut être utilisé, tel qu'un marteau ou un granulateur. Il est disposé après la filière. Pour pouvoir conserver les granulés sans qu'ils ne s'agglomèrent, on peut talquer les granulés, puis si besoin les mettre dans un conditionnement adapté pour pouvoir les transporter, les stocker ou les manipuler.

Les granulés susceptibles d'être obtenus selon le procédé conforme à l'invention peuvent être utilisés à titre d'élastomère dans une composition de caoutchouc comportant une charge renforçante.

- 5 La charge renforçante peut être tout type de charge dite renforçante, connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques, par exemple une charge organique telle que du 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. Une telle charge
- 10 renforçante consiste typiquement en des nanoparticules dont la taille moyenne (en masse) est inférieure au micromètre, généralement inférieure à 500 nm, le plus souvent comprise entre 20 et 200 nm, en particulier et plus préférentiellement comprise entre 20 et 150 nm.

- 15 Le procédé de préparation de la composition de caoutchouc a pour caractéristique essentielle de comprendre l'étape a) définie selon l'un quelconque des modes de réalisation de préparation de l'élastomère diénique modifié. Il comprend en outre une étape d'incorporation de la charge renforçante à l'élastomère diénique modifié et extrudé, de préférence sous la forme de granulés, dans un mélangeur interne. Une étape de granulation de l'élastomère diénique modifié peut suivre l'étape a) et précéder l'étape d'incorporation
- 20 de la charge renforçante.

- L'étape d'incorporation de la charge renforçante à l'élastomère diénique modifié et extrudé peut être réalisée de façon connue de l'homme du métier et de façon conventionnelle en réalisant un malaxage thermomécanique à haute température (phase dite « non-productive »), jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 200°C, de
- 25 préférence entre 130°C et 185°C. Au cours de cette phase dite « non-productive » peuvent être aussi introduits dans le mélangeur interne tous les constituants nécessaires à la composition de caoutchouc à l'exception du système de réticulation. La durée totale du malaxage, dans cette phase non-productive, est de préférence comprise entre 2 et 10 min.
- 30 Après refroidissement du mélange ainsi obtenu au cours de la première phase non-productive, on incorpore alors le système de réticulation à basse température, généralement dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres; le tout est alors mélangé (phase productive) pendant quelques minutes, par exemple entre 5 et 15 min.

- 35 La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandree par exemple sous la forme d'une feuille ou d'une plaque, notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée sous la forme d'un profilé de caoutchouc utilisable par exemple comme article semi-fini pour pneumatique, tel qu'une bande de roulement pour pneumatique.

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

5

II. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

II.1-Exemples non conformes à l'invention :

10 Les élastomères diéniques modifiés ainsi que les compositions de caoutchouc les contenant sont préparés selon un procédé non conforme à l'invention, mais selon le procédé suivant décrit dans l'état de la technique, en l'espèce le document WO 2012007442.

15 Etape 1 : On introduit 150 kg d'élastomère diénique et une quantité visée de composé 1,3-dipolaire dans un mélangeur interne dont la température initiale de cuve est d'environ 50°C. On mélange par un malaxage thermomécanique pendant 2 minutes jusqu'à une température de 120°C.

20 Etape 2 : Dans le mélangeur interne contenant l'élastomère diénique modifié, on introduit la charge renforçante (silice, 60 pce ; noir de carbone N234 : 3 pce), l'agent de couplage (Si69, 6 pce) puis, après une à deux minutes de malaxage, les divers autres ingrédients (antioxydant : 3 pce ; paraffine : 1 pce ; acide stéarique : 2.5 pce ; ZnO : 3 pce) à l'exception du système de vulcanisation. On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape (durée totale du malaxage égale à environ 5 min), jusqu'à atteindre une température maximale de "tombée" de 160°C. On récupère la composition de caoutchouc ainsi obtenue (composition NC1).

25

Le composé 1,3-dipolaire utilisé est un composé dont le dipôle est un oxyde de nitrile, en l'espèce le 2,4,6-triméthyl-3-(2-(2-oxoimidazolidin-1-yl)éthoxy)benzonitroxyde. L'élastomère diénique est un polyisoprène antioxydé, grade Nipol 2200 de Nippon Zeon.

30 On reconduit le mode opératoire décrit ci-dessus pour fabriquer quatre autres compositions, respectivement NC2 à NC5.

II.2-Exemples selon l'invention :

35 Les élastomères diéniques modifiés C1 et C2 sont préparés selon le procédé conforme à l'invention.

Conditions opératoires : température 120°C, vitesse de rotation des vis 40 tours/min, temps de séjour 2 min.

40 L'élastomère diénique est introduit dans l'extrudeuse par la trémie d'alimentation sous forme de bande à un débit de 1.7kg/h. Parallèlement, le composé 1,3-dipolaire est introduit

manuellement par la trémie d'alimentation sous forme de poudre de sorte d'obtenir un débit moyen de 0.5g/min. L'élastomère diénique C1 modifié est récupéré en sortie de filière. On reconduit le mode opératoire décrit ci-dessus pour fabriquer un autre élastomère diénique modifié C2.

5

II.3-Résultats :

On définit un taux visé, un taux réel de composé 1,3-dipolaire, un taux greffé, un rendement de greffage et une efficacité du procédé.

10 Le taux visé est la quantité de composé 1,3-dipolaire exprimée en mole pour 100 moles d'unité isoprène qui a été pesée et introduite :

- dans le mélangeur interne à l'étape 1 pour NC1 à NC5,
- dans l'extrudeuse par la trémie d'alimentation pour C1 et à C2 ;

15 Le taux réel est la quantité, déterminée par analyse de résonance magnétique nucléaire (RMN), de composé 1,3-dipolaire sous la forme greffée et non greffée sur l'élastomère diénique

- à l'issue de l'étape 2 pour NC1 à NC5,
- à la sortie de la filière pour C1 et C2 ;

20 Le taux greffé correspond à la quantité, déterminée par analyse RMN, de composé 1,3-dipolaire sous la forme greffée sur l'élastomère diénique à l'issue de l'étape 2 pour NC1 à NC5, à la sortie de la filière pour C1 à C2.

Le rendement de greffage est le ratio entre la quantité de composé 1,3-dipolaire greffé sur l'élastomère diénique et le taux réel ;

L'efficacité du procédé est le ratio entre la quantité de composé 1,3-dipolaire greffé sur l'élastomère diénique et le taux visé.

25

Ces grandeurs sont déterminées par analyse RMN sur les élastomères diéniques ou sur les compositions NC1 à NC5.

Méthode d'analyse par RMN :

30 Les expériences RMN 1D ^1H utilisent une séquence simple impulsion avec un angle de basculement de 30° , le nombre de répétitions est de 128 scans avec un délai de recyclage de 5 secondes.

35 Les expériences RMN bidimensionnelles $^1\text{H} / ^{13}\text{C}$ sont des séquences de type HSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence) et HMBC (Heteronuclear Multiple-Bond Correlation) pour les corrélations $^1\text{H} / ^{13}\text{C}$ à courte (^1J) et longue distance (^3J) respectivement. Les expériences sont réalisées à 25°C .

Deux parties du même échantillon sont analysées :

- l'une brute (issue directement de la fin de la synthèse)
- et l'autre coagulée (dépourvue de toute molécule libre, notamment de composé 1,3-dipolaire non greffé).

40

Les déplacements chimiques sont calibrés par rapport à l'impureté protonée du CDCl_3 $\delta(^1\text{H}) = 7,20$ ppm, référencée sur le TMS ($\delta(^1\text{H}) = 0,06$ ppm).

5 Le schéma 1 illustre les motifs des unités isoprène modifiées par le greffage du composé 1,3-dipolaire, R représentant le reste de la chaîne polyisoprène.

Les déplacements chimiques caractéristiques des protons du composé 1,3-dipolaire greffé sur la chaîne polyisoprène (IR) figurent dans le tableau 1.

10 Les quantifications ont été effectuées à partir de l'intégration des spectres RMN 1D ^1H à l'aide du logiciel d'acquisition des données.

Les massifs considérés pour la quantification sont :

- ✓ 1 proton de l'IR1-2 entre 5,8 ppm et 5,6 ppm,
- ✓ 1 proton de l'IR1-4 entre 5,4 et 4,7 ppm,
- 15 ✓ 2 protons de l'IR3-4 entre 4,7 et 4,5 ppm,
- ✓ 8 protons du composé 1,3-dipolaire (4 CH_2) entre 3,9 et 3,3 ppm.

20 À l'aide de l'intégration du spectre RMN 1D ^1H de la partie brute de l'échantillon : la quantification du motif de composé 1,3-dipolaire total sous la forme greffée et non greffée peut être réalisée en % motifs comme suit :

% motif total = $\frac{\text{intégrale } ^1\text{H motif total} \times 100}{(\text{intégrale } ^1\text{H motif IR1-4} + \text{intégrale } ^1\text{H motif IR3-4} + \text{intégrale } ^1\text{H motif IR1-2})}$.

25 À l'aide de l'intégration du spectre RMN 1D ^1H de la partie coagulée de l'échantillon : la quantification du motif de composé 1,3-dipolaire greffé peut être réalisée en % motifs comme suit :

% motif greffé = $\frac{\text{intégrale } ^1\text{H motif greffé} \times 100}{(\text{intégrale } ^1\text{H motif IR1-4} + \text{intégrale } ^1\text{H motif IR3-4} + \text{intégrale } ^1\text{H motif IR1-2})}$.

30 Pour les analyses réalisées sur les compositions, la préparation de l'échantillon est faite dans des rotors remplis avec la composition ou l'élastomère à analyser et un solvant deutéré permettant le gonflement, en général du chloroforme deutéré (CDCl_3). Les quantités d'échantillon utilisées sont ajustées de façon à obtenir des spectres avec une sensibilité et une résolution suffisantes.

35 Pour les analyses réalisées sur les élastomères modifiés, 25 mg d'échantillon sont solubilisés dans 1 mL de chloroforme deutéré (CDCl_3) pour le verrouillage champ-fréquence.

Les résultats figurent dans le tableau 2.

40 Pour les exemples non conformes à l'invention, le taux réel est très inférieur au taux visé, ce qui traduit bien une perte de composé 1,3-dipolaire dans le procédé. Par ailleurs, les

rendements de greffage varient dans une large mesure, puisqu'allant de 52% à 82%, ce qui démontre un manque de reproductibilité du procédé. On peut aussi noter que l'efficacité du procédé est faible (au plus 40%), si on calcule le rendement de greffage non pas sur la base du taux réel de composé 1,3-dipolaire, mais sur la base du taux visé.

5

Pour les exemples conformes à l'invention, bien que le taux réel soit inférieur au taux visé, les rendements de greffage sont constants et sont de 100%, ce qui traduit une maîtrise de la réaction de greffage dans le procédé conforme à l'invention. Par ailleurs, on note aussi une bien meilleure efficacité du procédé (d'au moins 50%). Ces performances de procédé sont

10

obtenues sans qu'il n'y ait de réticulation de l'élastomère diénique.

L'utilisation des granulés conformes à l'invention dans une composition de caoutchouc permet d'améliorer l'efficacité et la reproductibilité du procédé de fabrication des compositions de caoutchouc à base d'élastomère diénique et de composé 1,3-dipolaire, en

15

raison de l'absence de fluctuation du taux de greffage de l'élastomère diénique dans le procédé de modification de l'élastomère. Le taux de greffage étant non fluctuant, les changements de propriétés des compositions de caoutchouc apportés par la modification de l'élastomère sont davantage sous contrôle et donc davantage reproductibles.

20

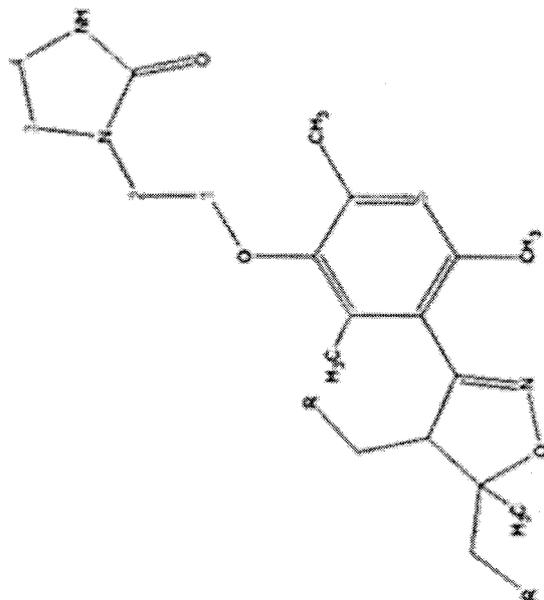
25

30

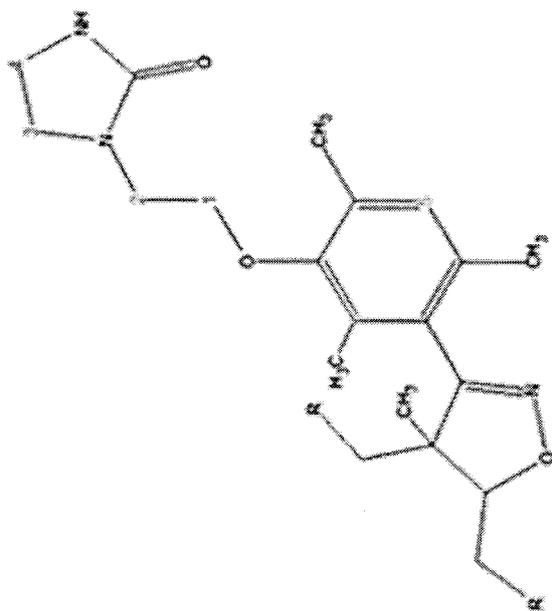
12

Schéma 1 :

5



10



15

20

25

Tableau 1

$\delta^1\text{H}$ (ppm)	Motif
6,81	CH n°5
3,39	CH ₂ n°4
3,65	CH ₂ n°3
3,51	CH ₂ n°2
3,78	CH ₂ n°1

5

10

Tableau 2

	NC1	NC2	NC3	NC4	NC5	C1	C2
Taux visé (% mol)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.40	0.40
Taux introduit réel (%mol)	0.17	0.14	0.16	0.15	0.08	0.20	0.22
Rendement de greffage (%)	59	82	52	67	75	100	100
Efficacité du procédé (%)	33	40	30	33	40	50	55

15

Revendications

- 5 1. Procédé de préparation d'un élastomère diénique modifié par un composé 1,3-dipolaire par une réaction de greffage, caractérisé en ce qu'il comprend une étape a) d'extrusion réactive d'un mélange d'un élastomère diénique et d'un composé 1,3-dipolaire dans une extrudeuse bavis comprenant un fourreau, un jeu de deux vis sans fin, une zone d'alimentation, une zone de mélangeage et une filière, la température d'extrusion étant supérieure à 100°C.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel on introduit simultanément l'élastomère diénique et le composé 1,3-dipolaire dans la zone d'alimentation de l'extrudeuse.
- 15 3. Procédé selon la revendication 1 dans lequel on introduit séparément l'élastomère diénique et le composé 1,3-dipolaire dans l'extrudeuse, l'introduction de l'élastomère diénique se faisant dans la zone d'alimentation de l'extrudeuse, l'introduction du composé 1,3-dipolaire se faisant en aval de celle de l'élastomère diénique.
- 20 4. Procédé selon la revendication 1 ou 3 dans lequel on introduit le composé 1,3-dipolaire dans la zone de mélangeage de l'extrudeuse.
- 25 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel la température d'extrusion est comprise entre 110 et 140°C.
- 30 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel la température d'extrusion dans la zone allant depuis la zone de mélangeage jusqu'à l'extrémité du jeu des deux vis la plus proche de la filière est comprise entre 110 et 140°C.
- 35 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel le dipôle du composé 1,3-dipolaire est un oxyde de nitrile.
- 40 8. Procédé selon la revendication 7 dans lequel le composé 1,3-dipolaire comprend un noyau benzénique substitué par le dipôle oxyde de nitrile.
9. Procédé selon la revendication 8 dans lequel le noyau benzénique est substitué en ortho du dipôle.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans lequel le composé 1,3-dipolaire contient un groupe contenant un hétérocycle diazoté et carbonylé à 5 membres, de préférence le groupe 2-oxoimidazolidin-1-yle.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans lequel l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et leurs mélanges.
- 5 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 dans lequel l'élastomère diénique est un polyisoprène comprenant plus de 90% en mole de liaison 1,4-cis, de préférence de synthèse.
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans lequel l'élastomère
10 diénique contient un antioxydant.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 dans lequel l'étape a) est suivie d'une étape de granulation de l'élastomère diénique modifié à la sortie de l'extrudeuse.
15
15. Procédé de préparation d'une composition de caoutchouc à base d'un élastomère diénique modifié par un composé 1,3-dipolaire et d'une charge renforçante qui comprend les étapes suivantes :
- une étape a) d'extrusion réactive d'un mélange d'un élastomère diénique et d'un
20 composé 1,3-dipolaire dans une extrudeuse bivis comprenant un fourreau, un jeu de deux vis sans fin, une zone d'alimentation, une zone de mélangeage et une filière pour former un élastomère diénique modifié, la température d'extrusion étant supérieure à 100°C,
 - une étape d'incorporation d'une charge renforçante à l'élastomère diénique
25 modifié par un malaxage thermomécanique dans un mélangeur interne.
16. Procédé selon la revendication 15 dans lequel une étape de granulation de l'élastomère diénique modifié suit l'étape a) et précède l'étape d'incorporation de la charge renforçante.
30
17. Granulé d'élastomère diénique modifié par une réaction de greffage d'un composé 1,3-dipolaire susceptible d'être obtenu par le procédé défini selon la revendication 14.
18. Utilisation de granulés selon la revendication 17 dans une composition de caoutchouc
35 comprenant une charge renforçante.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 833802
FR 1662762

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 4 410 659 A (LEE ROBERT W [US] ET AL) 18 octobre 1983 (1983-10-18) * figure 4; exemples 2-57 *	1-17	C08C19/00 C08C19/22 B29B7/46 B29B7/82
A	WO 2012/007442 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; ARAUJO JOSE [FR]; FAV) 19 janvier 2012 (2012-01-19) * le document en entier *	1-18	B29B7/90 B29B9/12 C08L15/00
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
1 juin 2017		Ritter, Nicola	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1662762 FA 833802**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **01-06-2017**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4410659	A	18-10-1983	AUCUN	

WO 2012007442	A1	19-01-2012	BR 112013000625 A2	28-06-2016
			CN 102985444 A	20-03-2013
			EP 2593486 A1	22-05-2013
			FR 2962737 A1	20-01-2012
			JP 5864568 B2	17-02-2016
			JP 2013531726 A	08-08-2013
			KR 20130093600 A	22-08-2013
			US 2013123418 A1	16-05-2013
			WO 2012007442 A1	19-01-2012
