

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①1 N° de publication : **3 101 876**

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

②1 N° d'enregistrement national : **19 11417**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 08 C 19/06** (2019.12), C 08 F 8/08, C 08 F 36/14,
B 29 B 7/56

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤4 Procédé de préparation d'un élastomère diénique époxydé.

②2 Date de dépôt : 14.10.19.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public
de la demande : 16.04.21 Bulletin 21/15.

④5 Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 01.10.21 Bulletin 21/39.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

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 —
FR, CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE et Technologique FR, INSTITUT NATIONAL DES
SCIENCES APPLIQUEES DE LYON Etablissement Public à
Caractère Scientifique culturel et professionnel FR,
UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1 Etablissement
public à caractère scientifique, culturel et professionnel FR et
UNIVERSITE JEAN MONNET SAINT-ETIENNE
Etablissement Public à Caractère Scientifique Culturel et
Professionnel — FR.

⑦2 **Inventeur(s)** : ROOS Kevin, MAXIMIANO-
RAIMUNDO Pedro, BOUNOR-LEGARE Véronique,
YLLA Noellie, BEYOU Emmanuel et CASSAGNAU
Philippe.

⑦3 **Titulaire(s)** : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS
MICHELIN Société en commandite, CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE Etablissement Public National à Caractère Scientifique et
Technologique, INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON
Etablissement Public à Caractère Scientifique culturel et professionnel,
UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1 Etablissement public à caractère
scientifique, culturel et professionnel, UNIVERSITE JEAN MONNET SAINT-
ETIENNE Etablissement Public à Caractère Scientifique Culturel et Professionnel.

⑦4 **Mandataire(s)** : MANUFACTURE FRANCAISE DES
PNEUMATIQUES MICHELIN.

FR 3 101 876 - B1



Description

Titre de l'invention : Procédé de préparation d'un élastomère diénique époxydé.

Domaine technique

[0001] Le domaine de la présente invention est celui de la préparation en masse d'un élastomère diénique époxydé.

Technique antérieure

[0002] Les élastomères à base de monomères diènes conjugués sont largement décrits dans la littérature et utilisés au quotidien pour leurs nombreuses applications, principalement pour leur propriété d'élasticité.

[0003] Les polymères diéniques époxydés sont venus grossir l'offre de ces polymères diéniques en proposant d'élargir les applications possibles du fait de la présence des groupements fonctionnels époxydes dans la chaîne polymère. Ainsi par exemple l'époxydation des polymères diéniques permet d'envisager une réticulation alternative à celle habituelle au moyen de systèmes de vulcanisation à base de soufre. Les fonctions époxydes des polymères époxydés peuvent également être utilisées pour greffer ces polymères avec des molécules portant une partie réactive avec ces fonctions époxydes. On peut ainsi envisager par exemple de fonctionnaliser un polymère le long de sa chaîne par greffage de fonctions appropriées.

[0004] Des polymères diéniques époxydés et leurs procédés d'obtention sont bien connus de l'homme du métier. De manière classique l'époxydation peut être réalisée en utilisant un agent d'époxydation tel qu'un peracide ou du peroxyde d'hydrogène en présence d'un acide carboxylique, avec un catalyseur ou non. Les procédés d'époxydation de polymères diéniques décrits dans la littérature peuvent être classés en 2 types, à savoir les procédés en « solution » lorsque le polymère diénique est remis en solution dans un solvant organique et les procédés en « masse » lorsque le polymère diénique reste à l'état solide.

[0005] On appelle taux d'époxydation, le rapport molaire du nombre de fonctions époxydes dans le polymère sur le nombre de doubles liaisons carbone-carbone dans le polymère. Les taux d'époxydation décrits dans la littérature dépendent du type de procédé d'époxydation utilisé. Avec les procédés d'époxydation en « solution », il est possible d'atteindre des taux supérieurs à 10%. Avec les procédés en « masse » le taux d'époxydation est généralement décrit comme n'allant pas au-delà de 6% à 8%. Quel que soit le type de procédé d'époxydation, le temps de réaction est généralement long et se compte en plusieurs heures, souvent incompatible avec une mise en œuvre industrielle économiquement rentable.

- [0006] À titre de procédé en « solution », on peut citer EP 2530094 A1 qui décrit un procédé en solution visant à mettre en solution dans un solvant organique un polymère diénique et à l'époxyder par réaction avec l'acide métachloroperbenzoïque (mCPBA) à titre d'agent d'époxydation pendant environ deux heures à température ambiante, en présence d'un catalyseur. Il est ainsi possible d'atteindre des taux d'époxydation de l'ordre de 12% avec des rendements supérieurs à 90%.
- [0007] Les procédés en « masse » font également réagir des polymères diéniques avec un peracide qui peut être produit in-situ ou ex-situ. Les procédés en « masse » peuvent être mis en œuvre de deux manières différentes: le polymère, qui reste toujours à l'état solide, peut réagir en vrac ou réduit à l'état de granulés ou de poudre. Si le polymère est transformé en granulés ou en poudre, la réaction d'époxydation est faite dans un réacteur agité pour générer une suspension du polymère dans une solution du peracide. La réaction peut également être faite dans une extrudeuse alimentée avec des granulés. Sinon, lorsque le polymère diénique est en vrac, la réaction peut être conduite dans un malaxeur ou encore une extrudeuse.
- [0008] Ainsi, EP 0810237 A1 décrit un procédé d'époxydation en masse selon lequel le polymère diénique est sous forme de poudre ou de granulés. Le polymère est mis en suspension dans un solvant organique qui ne doit pas dissoudre le polymère, par exemple l'acétate d'éthyle. L'acide peracétique ou l'acide performique, formé in-situ, est utilisé à titre d'agent d'époxydation et réagit pendant plusieurs heures. Un taux d'époxydation de 0.2% à 4% est obtenu. De façon similaire, EP 1403287 A1 décrit l'époxydation en phase solide avec l'acide peracétique. Un polymère diénique est mis en suspension dans l'eau avec du talc et est chauffé au-delà de 30°C. Une solution d'acide peracétique dans l'acétate d'éthyle est additionnée progressivement et la réaction prend place pendant plusieurs heures. Les exemples montrent que des taux d'époxydation de 1.5% à 3.0% sont atteints.
- [0009] Le procédé décrit dans RU2509780 C1 a été développé pour l'époxydation de fibres de polybutadiène formées par électrofilage. Les fibres sont en suspension dans un réacteur agité dans un mélange d'un acide carboxylique et de peroxyde d'hydrogène en présence d'un catalyseur. Les différents agents d'époxydation sont formés in-situ. La durée d'époxydation varie de une à quatre heures et la température de 10°C à 30°C. Suite à la réaction, les fibres sont lavées avec eau distillée et séchées sous vide. Des taux d'époxydation variables sont obtenus en fonction des conditions de la réaction et sont compris entre 1 et 8% avec des rendements faibles inférieurs à 30%.
- [0010] CN1113906 C, qui traite de l'époxydation en masse du polyisoprène 1,4-trans, décrit des taux d'époxydation supérieurs à 20% en un temps réduit à une heure. Toutefois il convient de noter que le taux d'époxydation a été mesuré indirectement par la consommation de l'agent d'époxydation. Or, cette consommation peut être liée à des

réactions parasites et non pas seulement à l'époxydation. Aussi, les taux d'époxydation effectif donnés dans ce document sont-ils incertains.

- [0011] JP5598365 B2 et JP5541125 B2 décrivent des procédés d'époxydation en masse de polymères diéniques utilisés en vrac sans mise en forme préalable. Dans les exemples, le polymère diénique est mis en contact dans un premier temps avec de l'acide stéarique sur des rouleaux chauffés et, après un certain nombre de passages, avec du peroxyde d'hydrogène. Différents taux d'époxydation sont obtenus variant de 0,8% à moins de 3% en fonction de la température utilisée dans le mélangeur fixée à 50°C ou 60°C.
- [0012] CN 1263902 A décrit un procédé d'époxydation selon lequel le polymère diénique peut être chargé en vrac dans un mélangeur interne de type Banbury ou une extrudeuse, en l'absence de tout solvant. Un peracide solide en présence d'un additif de dispersion est également introduit dans le mélangeur ou l'extrudeuse. A titre d'exemples, des BR sont époxydés dans de petits mélangeurs internes de laboratoire avec du monopercide phtalique solide en présence de talc pendant une durée de 15 minutes à des températures de 20°C, 25°C et 30°C. Des taux d'époxydation mesurés sont compris entre 5% molaire et 8% molaire, sans précision toutefois du protocole de mesure. En supposant que ce sont les groupements époxydes qui sont dosés pour cette mesure, les rendements d'époxydation sont compris entre 50% et 70%.
- [0013] Il ressort de l'étude de l'art antérieur qu'il n'est pas aisé, avec un procédé d'époxydation en masse, d'atteindre des taux d'époxydation aussi élevés que ceux obtenus lors de procédé en « solution » et cela dans des temps compatibles avec une mise en œuvre à l'échelle industrielle. Il ressort également de l'étude de l'état de l'art que lorsque des taux d'époxydation satisfaisants peuvent être obtenus en masse, ils le sont avec un rendement insuffisant pour un procédé productif, économiquement rentable.
- [0014] Le problème que se propose de résoudre l'invention est donc de fournir un procédé d'époxydation en masse de polymères diéniques permettant d'obtenir des taux d'époxydation du même ordre que ceux obtenus « en solution » en un temps acceptable pour une mise en œuvre à l'échelle industrielle.
- [0015] L'invention a également pour but de fournir un procédé d'époxydation en masse de polymères diéniques qui soit productif et compatible avec une application industrielle économiquement rentable présentant un rendement satisfaisant.
- [0016] Dans cette optique, l'invention a encore pour but de fournir un procédé d'époxydation simple de mise en œuvre.

Exposé de l'invention

- [0017] Les Inventeurs ont mis au point un procédé de préparation en masse d'un polymère

diénique époxydé de réalisation simple et productif, compatible avec un déploiement à l'échelle industrielle qui permet d'atteindre des taux d'époxydation de l'ordre de ceux obtenus « en solution » avec un rendement élevé, par exemple supérieur à 80%, et cela en un temps restreint.

[0018] Ainsi, un premier objet de l'invention est un procédé de préparation en masse d'un polymère diénique époxydé qui comprend dans un outil de mise en œuvre du caoutchouc, la mise en contact d'un élastomère diénique et d'un agent d'époxydation de type peracide sous forme solide, lequel agent d'époxydation est introduit en au moins deux fois, la réaction d'époxydation pouvant se dérouler à température ambiante et pendant une durée courte, qui dans certains cas peut être inférieure à une heure.

[0019] Le procédé de préparation en masse d'un polymère diénique époxydé selon l'invention, comprend

- le chargement d'un polymère diénique dans un outil de mise en œuvre du caoutchouc,
- l'ajout, en au moins deux fois, d'un agent d'époxydation choisi parmi les peracides solides,
- le mélangeage après chaque ajout d'agent d'époxydation dans l'outil de mise en œuvre.

[0020] Préférentiellement, selon le procédé de l'invention, le polymère diénique est un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes (BR), le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymère de butadiène-éthylène, les copolymère de butadiène-éthylène-styrène, les copolymères d'isobutène-isoprène, les copolymère d'isoprène-styrène (SIR), les copolymère d'isoprène-butadiène (BIR) et les copolymère d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR).

[0021] Préférentiellement, selon le procédé de l'invention, l'outil de mise en œuvre du caoutchouc est un mélangeur à rouleaux

[0022] Préférentiellement alors, le procédé comprend après le chargement du polymère diénique, une étape de passage répété du polymère diénique sur les rouleaux afin de recouvrir uniformément lesdits rouleaux d'une couche continue de polymère.

[0023] Préférentiellement, selon le procédé de l'invention, le mélangeur est équipé d'un dispositif de régulation de la température.

[0024] Préférentiellement, selon le procédé de l'invention, l'agent d'époxydation est solide sous forme de poudre, de granules ou toute autre forme analogue.

[0025] Préférentiellement, selon le procédé de l'invention, l'agent d'époxydation est choisi parmi les peracides aromatiques, de préférence parmi l'acide perbenzoïque et ses dérivés et l'acide monoperphthalique et ses dérivés, plus préférentiellement parmi les acides perbenzoïques halogénés. Tout particulièrement, l'agent d'époxydation est

l'acide métachloroperbenzoïque.

- [0026] Préférentiellement, selon le procédé de l'invention, la quantité totale d'agent d'époxydation ajouté est au plus de 100% molaire et supérieur à 0% molaire, plus préférentiellement elle est au moins de 5% molaire. Préférentiellement, selon le procédé de l'invention, les quantités d'agent d'époxydation introduites à chaque ajout sont inférieures ou égales à une quantité $Q_m \pm 1\%$ molaire d'agent d'époxydation permettant d'atteindre un rendement d'époxydation stabilisé d'au moins 85%, de préférence au moins 90%, plus préférentiellement de 100%, en un seul ajout.
- [0027] Préférentiellement, selon le procédé de l'invention, le nombre d'ajouts ou d'étapes d'ajout de l'agent d'époxydation est supérieur ou égal à la partie entière du rapport de la quantité totale d'agent d'époxydation à une quantité Q_m , Q_m étant une quantité d'agent d'époxydation permettant d'atteindre un rendement d'époxydation stabilisé d'au moins 85%, de préférence au moins 90%, plus préférentiellement de 100%, en un seul ajout.
- [0028] Préférentiellement, selon le procédé de l'invention, la durée de mélangeage après chaque ajout d'agent d'époxydation est au moins égale au temps t_m nécessaire pour atteindre le rendement d'époxydation stabilisé d'au moins 85%, de préférence au moins 90%, plus préférentiellement de 100%, pour une quantité Q_m donnée d'agent d'époxydation ajouté en une seule fois, Q_m étant une quantité d'agent d'époxydation permettant d'atteindre un rendement d'époxydation stabilisé d'au moins 85%, de préférence au moins 90%, plus préférentiellement de 100%, en un seul ajout .
- [0029] Préférentiellement, selon le procédé de l'invention, la quantité d'agent d'époxydation introduite à chaque ajout est inférieure ou égale à une quantité notée $Q_m \pm 1\%$ molaire d'agent d'époxydation, le nombre d'étapes d'ajout de l'agent d'époxydation est supérieur ou égal à la partie entière du rapport de la quantité totale d'agent d'époxydation à la quantité Q_m et la durée de mélangeage après chaque ajout d'agent d'époxydation est de préférence au moins égale au temps t_m , Q_m étant une quantité d'agent d'époxydation permettant d'atteindre ce rendement d'époxydation stabilisé d'au moins 85%, de préférence au moins 90%, plus préférentiellement de 100%, en un seul ajout et t_m est le temps nécessaire pour atteindre ce rendement d'époxydation stabilisé.
- [0030] Préférentiellement, selon le procédé de l'invention, la quantité d'agent d'époxydation introduite à chaque ajout est d'au moins 1,5% molaire et de moins de 8% molaire.
- [0031] Préférentiellement, selon le procédé de l'invention, le nombre d'ajouts d'agent d'époxydation est supérieur ou égal à 2 et inférieur ou égal à 10.
- [0032] Préférentiellement, selon le procédé de l'invention, la durée de mélangeage après chaque ajout d'agent d'époxydation est inférieure ou égale à 20 minutes,
- [0033] Préférentiellement, selon le procédé de l'invention, une des caractéristiques suivantes

est respectée, de préférence deux, de préférence trois, de préférence quatre, de préférence cinq, de préférence toutes :

- le polymère diénique est un polymère du butadiène, de préférence un polybutadiène,
- l'outil de mise en œuvre du caoutchouc est un mélangeur à rouleaux,
- l'agent d'époxydation est un acide perbenzoïque ou un de ses dérivés, de préférence l'acide métachloroperbenzoïque,
- la quantité d'agent d'époxydation ajouté à chaque étape d'ajout est inférieure ou égale à une quantité Q_m , Q_m étant une quantité d'agent d'époxydation permettant d'atteindre un rendement d'époxydation stabilisé d'au moins 85%, de préférence au moins 90%, plus préférentiellement de 100%, en un seul ajout, préférentiellement Q_m étant d'au moins 1,5% molaire et de moins de 8% molaire, de préférence encore d'au plus 5% molaire
- le nombre d'ajouts d'agent d'époxydation est supérieur ou égal à la partie entière du rapport de la quantité totale d'agent d'époxydation à la quantité Q_m , le nombre d'ajout étant de préférence inférieur ou égal à 5, de préférence encore inférieur ou égal 4,
- la durée de mélangeage après chaque ajout d'agent d'époxydation est supérieure ou égale à un temps t_m , t_m étant le temps nécessaire pour atteindre un rendement d'époxydation stabilisé d'au moins 85%, de préférence au moins 90%, plus préférentiellement de 100%, pour une quantité Q_m d'agent d'époxydation ajouté en une seule fois, préférentiellement t_m étant d'au moins 3 minutes,.

Description des figures

- [0034] Figure 1 est un graphique illustrant l'évolution du rendement en fonction du temps d'une réaction d'époxydation d'un polybutadiène dans un mélangeur à rouleaux par ajout en une seule fois d'un agent d'époxydation.
- [0035] Figure 2 est un graphique illustrant l'évolution du rendement et l'évolution du taux d'époxydation en fonction du temps d'une réaction d'époxydation d'un polybutadiène dans un mélangeur à rouleaux par ajout successif d'un agent d'époxydation selon l'invention.

Description détaillée

- [0036] Dans la présente description, 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).
- [0037] Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des pourcentages (%) molaire.
- [0038] Dans la présente description, on entend par « procédé en masse », un procédé conduit

dans un milieu réactionnel ne comprenant pas de solvant.

[0039] L'invention concerne un procédé de préparation en masse d'un polymère diénique époxydé qui comprend

- le chargement d'un polymère diénique dans un outil de mise en œuvre du caoutchouc ,
- l'ajout, en au moins deux fois, d'un agent d'époxydation choisi parmi les peracides solides et solubles dans le polymère diénique,
- le mélangeage après chaque ajout d'agent d'époxydation.

[0040] Par polymère diénique on entend selon l'invention, tout type de polymère issu au moins en partie (i.e. un homopolymère ou un copolymère) de monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

[0041] Le polymère diénique peut être choisi dans le groupe constitué par les polymères diénique thermoplastiques, les élastomères thermoplastiques, les élastomères diéniques et leurs mélanges. Préférentiellement, le polymère diénique est choisi parmi les élastomères diéniques.

[0042] Parmi les élastomères diéniques on peut citer les élastomères comprenant des unités d'un monomère 1,3-diène. On entend par unité monomère 1,3-diène, une unité qui résulte de l'insertion d'un monomère 1,3-diène dans une chaîne polymère en croissance. De façon connue, les unités d'un monomères 1,3-diène peuvent résulter d'une insertion 1,2 ou 1,4 du monomère 1,3-diène dans la chaîne polymère. Dans le cas d'une insertion 1,4, elles peuvent se présenter sous la configuration cis ou trans.

[0043] A titre de monomère 1,3-diène, on peut citer ceux ayant 4 à 8 atomes de carbone, comme par exemple le 1,3-butadiène, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, l'isoprène, le pipérylène. Conviennent également leurs dérivés halogénés, comme par exemple le chloroprène. Le monomère 1,3-diène peut aussi consister en un mélange de ces monomères, auquel les unités monomères 1,3-diène sont constituées des unités monomères de chacun des monomères composant le mélange. De préférence, le 1,3-diène est le 1,3-butadiène, l'isoprène ou leur mélange.

[0044] En particulier, l'élastomère diénique est avantageusement un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les polybutadiènes (BR), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. De tels copolymères sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymères d'éthylène-butadiène, les copolymères d'éthylène-butadiène-styrène, les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR), les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR) et les mélanges de tels copolymères.

[0045] Les élastomères diéniques ci-dessus peuvent être par exemple à blocs, statistiques,

séquencés, microséquencés. Ils peuvent être modifiés notamment par couplage ou étoilage.

- [0046] Par outil de mise en œuvre du caoutchouc, on entend un mélangeur adapté pour le malaxage de milieux réactionnels de viscosité élevée telle que celle d'élastomères diéniques en vrac de type de ceux décrits plus haut.
- [0047] Ainsi, le mélangeur peut être un mélangeur à rouleaux, une extrudeuse, un mélangeur doté d'un système d'agitation tel que ceux décrits dans le livre David B. Todd, *Mixing of Highly Viscous Fluids, Polymers, and Pastes*, dans *Handbook of Industrial Mixing: Science and Practice*, E.L. Paul, V.A. Atiemo-Obeng, and S.M. Kresta, Editors. 2004, John Wiley and Sons. Page 998, Page 1021, plus particulièrement un mélangeur à double bras en Z, un mélangeur interne à rotors engrenants, d'autres mélangeurs internes... .
- [0048] Par mélangeur à rouleaux, on entend au sens connu de l'homme de l'art tout type de mélangeur externe possédant deux rouleaux parallèles horizontaux, qui peuvent être refroidis ou chauffés, tournant en sens inverse, habituellement à des vitesses différentes, leur écartement étant ajustable, et permettant la mastication et le mélangeage en masse d'un polymère ou d'une composition polymère.
- [0049] Par extrudeuse dans le cadre de l'invention, on entend une extrudeuse ou co-extrudeuse munie d'au moins deux points d'injection le long de sa cavité de mélangeage afin de pouvoir ajouter l'agent d'époxydation en au moins deux fois le long du cheminement progressif du polymère dans ladite cavité. En vue de maîtriser la thermique de la réaction d'époxydation, l'extrudeuse peut également être munie d'un système de refroidissement sur tout ou partie de la longueur de la cavité de mélangeage et disposer de profil spécifique permettant de minimiser les autoéchauffements
- [0050] Par mélangeur double bras en Z (ou sigma) dans le cadre de l'invention, on entend par exemple les mélangeurs à pâles en Z ou sigma équipés d'une vis de décharge tels que « sigma blades mixer-discharge screw type » commercialisé par la société Battagion SPA, « extrusion-kneader » commercialisé par la société Aachener Misch- und Knetmaschinenfabrik Peter Küpper GmbH & Co. KG, « double-z-kneader with extrusion screw » commercialisé par la société Hermann Linden Maschinenfabrik GmbH & Co. KG., « mixer extruders », commercialisé par la société Aaron Process Equipment Company.
- [0051] Par mélangeur interne à rotors engrenants dans le cadre de l'invention, on entend par exemple un mélangeur tel que décrit dans le document US4775240 et commercialisée sous la dénomination « VIC » (Variable Intermeshing Clearance, c'est-à-dire mélangeur interne avec des rotors engrenants et jeu variable).
- [0052] D'autres mélangeurs internes, englobent par exemple des mélangeurs de laboratoire instrumentés de type Measuring Mixer 350 commercialisés par la société Brabender.

- [0053] Selon un mode de réalisation préférentielle de l'invention, l'outil de mise en œuvre du caoutchouc est un mélangeur à rouleaux. Le choix d'un tel mélangeur permet de mieux maîtriser la thermique de la réaction, le mélangeur étant ouvert.
- [0054] De préférence, après le chargement du polymère diénique en vrac dans l'outil de mise en œuvre du caoutchouc, ce dernier est malaxé quelques minutes. Cette étape a pour but de détendre le polymère pour une meilleure incorporation de l'agent d'époxydation.
- [0055] Selon le mode de réalisation de l'invention selon lequel le mélangeur est un mélangeur à rouleaux, l'étape de malaxage est réalisée par le passage répété du polymère diénique sur les rouleaux jusqu'à recouvrir uniformément les rouleaux d'une couche continue de polymère.
- [0056] Ainsi, de préférence selon ce mode de réalisation, le polymère est malaxé par passage répété sur les rouleaux jusqu'à former une feuille continue recouvrant uniformément les rouleaux (également appelé manchonnage). Cette étape de malaxage ou de manchonnage peut durer plusieurs minutes. Sa durée dépend notamment de la nature du polymère diénique et de la température. A titre d'illustration, cette étape peut durer jusqu'à 20 minutes, préférentiellement jusqu'à 10 minutes.
- [0057] Au bout de ce temps de malaxage, l'agent d'époxydation est ajouté en au moins deux fois.
- [0058] L'agent d'époxydation est introduit dans l'outil de mise en œuvre du caoutchouc, à l'état solide sous forme de poudre, de granules ou sous une autre forme analogue.
- [0059] L'agent d'époxydation est avantageusement un composé à fort pouvoir oxydant. Préférentiellement, l'agent d'époxydation est un peracide organique. A titre de peracides organiques, on peut citer les peracides carboxyliques aliphatiques et les peracides carboxyliques aromatiques.
- [0060] Préférentiellement, l'agent d'époxydation est un peracide carboxylique aromatique. Plus préférentiellement alors, l'agent d'époxydation est choisi parmi l'acide perbenzoïque et ses dérivés et l'acide monoperphthalique et ses dérivés. A titre de dérivés de l'acide perbenzoïque, on peut citer les acides perbenzoïques halogénés et les acides perbenzoïques nitré. Parmi ces dérivés de l'acide perbenzoïque, on préférera tout particulièrement l'acide métachloroperbenzoïque à titre d'agent d'époxydation.
- [0061] L'agent d'époxydation est ajouté de manière séquencée en au moins deux fois dans le mélangeur afin de maintenir un rendement de l'époxydation satisfaisant. Cet ajout en plusieurs fois permet d'atteindre un rendement supérieur ou égal à 85%, de préférence supérieur ou égal à 90%. Ce qui accroît la productivité du procédé selon l'invention par rapport aux procédés en masse de l'art antérieur.
- [0062] La quantité totale d'agent d'époxydation utilisée dans le procédé selon l'invention n'est pas limitée et dépend du taux d'époxydation souhaité. La quantité totale d'agent

d'époxydation ajouté est supérieure à 0% molaire exprimé par rapport au nombre de moles total de doubles liaisons carbone-carbone du polymère diénique. Toutefois, avantageusement, la quantité totale d'agent d'époxydation est au moins de 5% molaire. Bien que n'ayant pas de limite haute, la quantité totale d'agent d'époxydation ajouté est préférentiellement au plus de 100% molaire. Selon certaines variantes du procédé, la quantité totale d'agent d'époxydation ajouté est au plus 50% molaire. Selon d'autres variantes du procédé, la quantité totale d'agent d'époxydation est au plus de 25% molaire, de préférence au plus de 15% molaire. Ainsi, avantageusement, la quantité totale d'agent d'époxydation est au moins de 5% molaire et d'au plus 15% molaire.

- [0063] L'homme du métier saura déterminer la quantité totale d'agent d'époxydation nécessaire pour obtenir le taux d'époxydation désiré du polymère diénique, notamment la quantité totale d'agent d'époxydation peut correspondre au taux d'époxydation désiré. La quantité totale d'agent d'époxydation est la somme des quantités d'agent d'époxydation introduites à chaque ajout.
- [0064] Avantageusement, selon une mise en œuvre de l'invention, la quantité d'agent d'époxydation introduite à chaque ajout est inférieure ou égale à une quantité notée Q_m d'agent d'époxydation. Cette quantité Q_m est une quantité d'agent d'époxydation permettant d'atteindre, en un seul ajout, un rendement d'époxydation stabilisé d'au moins 85%, de préférence au moins 90%, plus préférentiellement de 100%, pour un polymère diénique donné dans un même outil de mise en œuvre du caoutchouc.
- [0065] Selon l'invention, la quantité d'agent d'époxydation ajouté à chaque étape d'ajout n'a pas de limite minimale. Il est préférable de répartir le plus uniformément possible les quantités d'agent d'époxydation à chaque étape d'ajout.
- [0066] Il appartient à l'homme du métier de définir la valeur de Q_m lui permettant d'atteindre un rendement d'époxydation stabilisé d'au moins 85% en fonction de l'agent d'époxydation ou de la matrice élastomère à époxyder. Cette valeur Q_m peut être déterminée expérimentalement de manière simple à la portée l'homme du métier. Une méthode de détermination d'une valeur Q_m est décrite plus bas et dans les exemples qui suivent.
- [0067] Le nombre d'ajouts ou d'étapes d'ajout de l'agent d'époxydation, selon une mise en œuvre avantageuse de l'invention, est un nombre entier supérieur ou égal au rapport de la quantité totale d'agent d'époxydation à la quantité Q_m .
- [0068] Selon l'invention, le nombre d'ajouts d'agent d'époxydation est d'au moins 2. Le nombre maximal d'ajouts n'est pas limité en soi. Toutefois pour des raisons de réalité industrielle et dans le but de limiter les étapes du procédé, ce nombre est de préférence inférieur ou égal à 10.
- [0069] Selon une mise en œuvre avantageuse de l'invention, la durée de mélangeage après chaque ajout d'agent d'époxydation est de préférence au moins égale au temps t_m né-

cessaire pour atteindre le rendement d'époxydation stabilisé d'au moins 85%, de préférence au moins 90%, plus préférentiellement de 100%, pour une quantité Q_m d'agent d'époxydation ajouté en une seule fois dans un outil de mise en œuvre du caoutchouc. Le temps t_m est mesurer à compter de l'ajout de l'agent d'époxydation.

[0070] Il appartient à l'homme du métier de définir la valeur de t_m lui permettant d'atteindre un rendement d'époxydation stabilisé d'au moins 85% en fonction de l'agent d'époxydation ou de la matrice élastomère à époxyder. Le temps t_m peut être déterminé expérimentalement de manière simple à la portée l'homme du métier. Une méthode de détermination de t_m est décrite plus bas et dans les exemples qui suivent.

[0071] Bien qu'il n'y ait pas de limite maximale de la durée de mélangeage après chaque ajout, une durée de mélangeage trop élevée pourrait avoir pour conséquence une baisse de la productivité du procédé. La durée de mélangeage après chaque ajout d'agent d'époxydation est de préférence inférieure ou égale à 20 minutes.

[0072] Selon une mise en œuvre particulièrement avantageuse de l'invention, la quantité d'agent d'époxydation introduite à chaque ajout est inférieure ou égale à une quantité notée Q_m d'agent d'époxydation, le nombre d'étapes d'ajout de l'agent d'époxydation est un nombre entier supérieur ou égal au rapport de la quantité totale d'agent d'époxydation à la quantité Q_m et la durée de mélangeage après chaque ajout d'agent d'époxydation est de préférence au moins égale au temps t_m . Selon cette mise en œuvre, il est possible d'optimiser davantage le rendement d'époxydation du procédé selon l'invention pour des taux d'époxydation élevé.

[0073] L'homme du métier comprendra que les valeurs t_m et Q_m dépendent essentiellement de la nature du polymère diénique, plus particulièrement de l'aptitude de ses doubles liaisons carbone-carbone à être époxydées, de la nature de l'agent d'époxydation, des conditions opératoires...

[0074] Une quantité Q_m et un temps t_m peuvent être déterminés expérimentalement de manière simple à la portée l'homme du métier. Q_m et t_m peuvent être déterminés en réalisant dans le même outil de mise en œuvre du caoutchouc et selon les mêmes conditions opératoires notamment de température de consigne, de durée de malaxage, ainsi que de paramètre de fonctionnement du mélangeur, l'époxydation d'un même polymère diénique avec une quantité Q_i du même agent d'époxydation ajouté en une seule fois. Plusieurs quantités Q_i de l'agent d'époxydation peuvent être testées. On étudie l'évolution en fonction du temps du rendement de la réaction d'époxydation pour une quantité Q_i d'agent d'époxydation introduit en une seule fois. Le rendement de la réaction est déterminé conformément à la méthode décrite plus après. L'évolution de cette fonction forme une courbe de type asymptotique dont l'asymptote est horizontale (voir Figure 1 par exemple). On entend alors par rendement d'époxydation stabilisé, la valeur à l'ordonnée de l'asymptote horizontale à cette courbe. Une quantité

$Q_i=Q_m$ correspond à une quantité d'un agent d'époxydation donné pour laquelle la valeur à l'ordonnée de l'asymptote est supérieure ou égale à 85%, de préférence au moins 90%, plus préférentiellement de 100%. Le temps t_m correspond au temps nécessaire, à compter de l'ajout de l'agent d'époxydation, pour une quantité Q_m déterminée d'agent, pour arriver à l'asymptote, c'est-à-dire pour atteindre un rendement d'époxydation stabilisé d'au moins 85%, de préférence au moins 90%, plus préférentiellement de 100%.

- [0075] A titre d'illustration et se référant à la Figure 1, deux essais d'époxydation d'un polybutadiène ont été effectués dans un même mélangeur à rouleaux et selon les mêmes conditions opératoires (notamment d'outil de mise en œuvre du caoutchouc, de température de consigne, de durée de manchonnage, ainsi que de vitesse et d'écartement des rouleaux de l'outil). Pour chacun de ces essais une certaine quantité Q_i d'agent d'époxydation (acide métachloroperbenzoïque ou m-CPBA) est introduite en une seule fois dans le mélangeur.
- [0076] Un premier essai consiste en l'ajout en une seule fois de $Q_i=8\%$ molaire de m-CPBA. L'évolution du rendement en fonction du temps, illustrée par le graphique de la Figure 1, forme une courbe de type asymptotique dont l'asymptote est horizontale et a une valeur à l'ordonnée de l'ordre de 60%. Ainsi, la valeur $Q_i=8\%$ molaire n'est pas une quantité Q_m selon l'invention, puisque la valeur à l'ordonnée de l'asymptote n'est pas supérieure ou égale à 85%.
- [0077] Le deuxième essai consiste en l'ajout en une seule fois de 3,2% molaire de m-CPBA. L'évolution du rendement en fonction du temps, illustrée par le graphique de la Figure 1, forme une courbe de type asymptotique dont l'asymptote est horizontale et a une valeur à l'ordonnée de l'ordre de 90%. Ainsi, la valeur $Q_i=3,2\%$ molaire est une quantité Q_m selon l'invention, puisque la valeur à l'ordonnée de l'asymptote est supérieure ou égale à 85.
- [0078] On peut déterminer graphiquement la valeur de t_m pour cette quantité $Q_m=3,2\%$ molaire. On atteint le rendement d'époxydation de 90% au bout de 4 minutes à compter de l'ajout du m-CPBA. Ainsi t_m vaut 4 minutes.
- [0079] Selon une variante de l'invention, il est possible d'utiliser un composé d'aide à la dispersion de l'agent d'époxydation dans le polymère. A titre de composés d'aide à la dispersion on peut citer des poudres minérales telles que du talc, du kaolin, de la silice et d'autres composés analogues, ainsi que leurs mélanges. Lorsqu'un tel composé est mis en œuvre, l'agent d'époxydation et le composé d'aide à la dispersion sont avantageusement mélangés préalablement à leur utilisation dans le procédé de l'invention.
- [0080] Selon l'invention, le procédé d'époxydation en masse peut permettre d'atteindre des taux d'époxydation élevés avec des rendements élevés à des températures de consigne autour de l'ambient. Ainsi, préférentiellement la température de consigne du procédé

d'époxydation selon l'invention varie de 20°C à 30°C, de préférence de 23°C à 27°C et est avantageusement la température ambiante, soit de l'ordre de 25°C, à pression normale. Une température trop élevée aurait l'inconvénient d'éventuellement amorcer la dégradation des groupements époxydes formé ou encore d'éventuellement amorcer la décomposition du peracide par voie thermique, diminuant ainsi le rendement du procédé.

[0081] Dans la mesure où la réaction d'époxydation est exothermique, la température peut être maintenue dans ces domaines de variation si nécessaire par un refroidissement du système réactionnel au moyen de dispositifs de refroidissement dont peuvent être munis l'outil de mise en œuvre du caoutchouc. Par exemple, pour un mélangeur à rouleaux, l'intérieur des rouleaux peut être creux permettant ainsi la circulation de liquides qui servent à contrôler la température de consigne et de minimiser les auto-échauffements locaux.

[0082] L'utilisation d'un mélangeur à rouleaux à titre d'outil de mise en œuvre du caoutchouc présente l'avantage, dans la mesure où il est ouvert, de mieux contrôler la thermique du procédé d'époxydation.

[0083] Selon une mise en œuvre particulière de l'invention, le procédé présente au moins une des caractéristiques suivantes, de préférence deux, de préférence trois, de préférence quatre, de préférence cinq, de préférence toutes :

- le polymère diénique est un polymère du butadiène, de préférence un polybutadiène,

- l'outil de mise en œuvre du caoutchouc est un mélangeur à rouleaux,

- l'agent d'époxydation est un acide perbenzoïque ou un de ses dérivés, de préférence l'acide métachloroperbenzoïque,

- la quantité d'agent d'époxydation ajouté à chaque étape d'ajout est inférieure ou égale à une quantité Q_m , Q_m étant une quantité d'agent d'époxydation permettant d'atteindre un rendement d'époxydation stabilisé d'au moins 85%, de préférence au moins 90%, plus préférentiellement de 100%, en un seul ajout, laquelle quantité Q_m est de préférence d'au moins 1,5% molaire et de moins de 8% molaire,

- le nombre d'ajouts d'agent d'époxydation est un nombre entier supérieur ou égal au rapport de la quantité totale d'agent d'époxydation à la quantité Q_m , préférentiellement inférieur ou égal à 5, de préférence encore inférieur ou égal 4,

- la durée de mélangeage après chaque ajout d'agent d'époxydation est supérieure ou égale à un temps t_m , t_m étant le temps nécessaire pour atteindre un rendement d'époxydation stabilisé d'au moins 85%, de préférence au moins 90%, plus préférentiellement de 100%, pour une quantité Q_m d'agent d'époxydation ajouté en une seule fois, lequel t_m est préférentiellement d'au moins 3 minutes.

[0084] Selon cette mise en œuvre particulière de l'invention, le procédé présente au moins

une des caractéristiques suivantes, de préférence deux, de préférence trois, de préférence quatre, de préférence cinq, de préférence toutes :

- le polymère diénique est un polybutadiène,
- l'outil de mise en œuvre du caoutchouc est un mélangeur à rouleaux,
- l'agent d'époxydation est l'acide métachloroperbenzoïque,
- la quantité d'agent d'époxydation ajouté à chaque étape d'ajout est d'au moins 1,5% molaire et de moins de 8% molaire,
- le nombre d'ajouts d'agent d'époxydation est inférieur ou égal à 5, de préférence encore inférieur ou égal 4,
- la durée de mélangeage après chaque ajout d'agent d'époxydation est supérieure ou égale à un temps t_m est d'au moins 3 minutes.

[0085] A l'issue de la réaction d'époxydation, un polymère diénique époxydé en vrac est récupéré.

[0086] Avantagement, selon le procédé de l'invention, il est possible de préparer un polymère diénique époxydé présentant un taux d'époxydation élevé au vu des taux d'époxydation atteignables par les procédés en masse de l'état de l'art, avec un rendement d'au moins 85%, de préférence d'au moins 90%, en un temps restreint.

[0087] Le polymère diénique époxydé obtenu à l'issue du procédé selon l'invention peut être utilisé dans divers application connues de l'homme du métier en fonction de sa nature.

Exemples

[0088] Méthodes de mesures utilisées

[0089] Dosage des groupements époxydes dans le polymère diénique époxydé/

[0090] La caractérisation spectrale et les mesures de la microstructure de polymère BR époxydé sont réalisées par spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) en phase liquide.

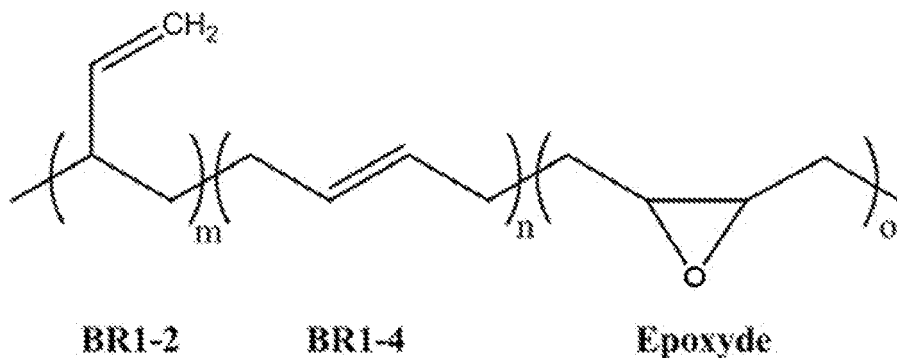
[0091] Pour ces mesures, un spectromètre Bruker Avance III HD 400 MHz est utilisé, équipé d'une sonde Bruker cryo-BBFO z-grad 5 mm.

[0092] Les expériences 1H sont enregistrées à l'aide d'une impulsion radiofréquence avec un angle de basculement de 30°, le nombre de répétitions est de 64 avec un délai de recyclage de 5 secondes.

[0093] Les expériences sont réalisées à 25 °C.

[0094] 25 mg d'échantillon sont solubilisés dans 1 mL chloroforme deutéré (CDCl₃).

[0095]



[0096] Structure d'un polybutadiène époxydé

[0097] L'axe des déplacements chimiques ^1H est calibré par rapport au signal de l'impureté protonée du solvant (CHCl_3) à $\delta_{^1\text{H}} = 7,2$ ppm.

[0098] Les déplacements chimiques des signaux caractéristiques de cette matrice sont présentés dans le tableau 1 d'attribution des signaux ^1H de polybutadiène époxydé dans le CDCl_3 .

[0099] Tableau 1¶

$\delta_{^1\text{H}}$ (ppm)¶	Attributions¶	¶
6.00—5.00¶	-CH={BR1-2}¶ -CH=CH-{BR1-4}¶	¶
5.00—4.60¶	=CH ₂ -{BR1-2}¶	¶
3.20—2.55¶	-CH-CH-Epoxyde¶	¶

¶

[0100] Les quantifications ont été effectuées à partir de l'intégration des spectres RMN 1D ^1H à l'aide du logiciel Topspin.

[0101] Les signaux intégrés pour la quantification des différents motifs sont :

I1 = entre 6.0 et 5.00 ppm : 1H -CH= éthylénique des BR1-2 + 2H -CH=CH- éthylénique des BR1-4

I2 = entre 5.00 et 4.60 ppm : 2H =CH₂ éthyléniques des motifs BR1-2

I3 = entre 3.20 et 2.55 ppm : 2H -CH-CH- des motifs époxydes.

[0102] Ils sont ensuite normalisés de la manière suivante :

$$1\text{H BR1-4} = (I1 - I2)/2 = A$$

$$1\text{H BR1-2} = I2/2 = B$$

$$1\text{H Epoxyde} = I3/2 = C$$

[0103] La quantification de la microstructure est réalisée en pourcentage molaire (% molaire) comme suit :

$$\% \text{ molaire BR1-4 / BRépoxydé} = A/(A+B+C)$$

$$\% \text{ molaire BR1-2 / BRépoxydé} = B/(A+B+C)$$

$$\% \text{ molaire Epoxyde / BRépoxydé} = C/(A+B+C)$$

[0104] Taux d'époxydation

[0105] Le taux d'époxydation mesuré est donc le rapport pourcentage molaire de groupement époxydes sur la somme des pourcentages molaires de groupement époxydes et de doubles liaisons carbone-carbone (BR1-4 et BR1-2)

[0106] Ainsi :

$$\text{Taux époxydation mesuré (\%)} = (C / (A+B+C)) \times 100$$

[0107] Rendement

[0108] Le rendement est calculé comme étant le rapport taux époxydation mesuré sur le taux époxydation visé.

[0109] Ainsi :

$$\text{Rendement (\%)} = (\text{Taux époxydation mesuré} / \text{Taux époxydation visé}) \times 100$$

Avec

- taux époxydation visé = nb de mole de m-CPBA / nb de mole de doubles liaisons carbone-carbone

- Nb de mole de doubles liaisons C=C = Nb de mole de de la partie diénique, soit le nombre de mole de BR dans les exemples.

- Nb de mole de la partie diénique = masse de la partie diénique (g) / masse molaire du motif diénique,

Soit dans les exemples

Nb de mole de BR = masse de BR (g) / masse molaire d'un motif polybutadiène (54 g/mol)

[0110] Exemples 1

[0111] Réactifs :

BR : microstructure en % massique (0.5% d'unité 1.2, 97% d'unité 1.4 cis, 2.5% d'unité 1.4 trans)

m-CPBA : acide métachloroperbenzoïque à 172.57 g/mol

m-CBA = acide métachlorobenzoïque à 156.57g/mol

m-CPBA utilisé dans les exemples est pur à 77% massique, le reste étant du m-CBA

[0112] L'époxydation de BR par un peracide a été étudiée dans un mélangeur à rouleaux Ø 100 de Scamex à circulation d'huile.

[0113] Procédé d'époxydation d'un BR avec ajout en une seule fois de 8% molaire de m-CPBA

[0114] - 200g (3.70mol) de BR est injecté dans le mélangeur à rouleaux. Suite au passage entre les rouleaux, un film de BR est obtenu autour du rouleau avant et un bourrelet se forme induit par l'entrefer et la différence entre la vitesse du rouleau avant et arrière.

L'entrefer correspond à la distance qui sépare les deux rouleaux. Il est réglé à 1mm et est maintenu constant pendant toute la durée du mélange. La vitesse du rouleau arrière correspond à 80% de la vitesse du rouleau avant qui est fixée à 5 tr/min et maintenue constante pendant toute la durée du mélange. La température de consigne est fixée à 25°C.

- Au bout de 10 minutes un film continu de gomme est obtenu.

- 66.40g de m-CPBA pur à 77% est ensuite injecté (0.296 mol, soit 8% molaire de 3.70 mol de BR) dans le bourrelet et la réaction d'époxydation débute.

- un prélèvement de gomme est réalisé sur les rouleaux toutes les minutes jusqu'à 5 minutes, puis à 7, 10, 15 et 20 minutes, pour mesurer le taux d'époxydation et le rendement

[0115] NB : le m-CPBA étant pur 77% massique cela représente 66.40g (soit 51.13 de m-CPBA et 15.27g de m-CBA)

[0116] Procédé d'époxydation du BR avec ajout en une seule fois de 3,2 %molaire de m-CPBA

[0117] - 200g (3.70mol) de BR est injecté en premier. Suite au passage entre les rouleaux, un film de BR est obtenu autour du rouleau avant et un bourrelet se forme induit par l'entrefer et la différence entre la vitesse du rouleau avant et arrière. L'entrefer correspond à la distance qui sépare les deux rouleaux. Il est réglé à 1mm et est maintenu constant pendant toute la durée du mélange. La vitesse du rouleau arrière correspond à 80% de la vitesse du rouleau avant qui est fixée à 5 tr/min et maintenue constante pendant toute la durée du mélange. La température de consigne est fixée à 25°C.

- au bout de 10 minutes un film continu de gomme est obtenu

- 26,43g de m-CPBA pur à 77% est ensuite injecté (0.118 mol, soit 3,2% molaire de 3.70 mol de BR) dans le bourrelet et la réaction d'époxydation débute.

- un prélèvement de gomme sur les rouleaux est réalisé toutes les 5 minutes jusqu'à 30 minutes, puis toutes les 10 minutes jusqu'à 60 minutes, pour mesurer le taux d'époxydation et le rendement.

[0118] NB : le m-CPBA étant pur 77% massique cela représente 26,43g (soit 20,35 de m-CPBA et 6,08g de m-CBA)

[0119] La figure 1 illustre l'évolution du rendement en fonction du temps de la réaction d'époxydation du polybutadiène dans un mélangeur à rouleaux par ajout en une seule fois d'un agent d'époxydation. Les deux courbes figurant sur le graphique illustrent pour l'une l'ajout en une seule fois de 8% molaire de m-CPBA et pour l'autre l'ajout en une seule fois de 3,2% molaire de m-CPBA.

[0120] La figure 1 montre que l'introduction en une seule fois d'une quantité de 8% molaire de m-CPBA ne permet pas d'atteindre un rendement supérieur à 75%, même en pro-

longeant le temps de réaction. L'évolution du rendement en fonction du temps décrit une courbe asymptotique dont l'asymptote, atteinte au bout d'environ 7 minutes, est horizontale avec une valeur à l'ordonnée de l'ordre de 60%, soit un taux d'époxydation de 4,8%.

- [0121] La figure 1 montre également que l'introduction en une seule fois d'une quantité de 3,2% molaire de m-CPBA permet d'atteindre un rendement supérieur à 85%. L'évolution du rendement en fonction du temps décrit une courbe asymptotique qui atteint son asymptote au bout de 4 minutes à compter de l'ajout de l'agent d'époxydation. L'asymptote est horizontale avec une valeur à l'ordonnée de l'ordre de 90%. Toutefois seul un taux d'époxydation faible de 2,9% est atteint avec un rendement aussi élevé.
- [0122] Exemples 2
- [0123] Procédé d'époxydation de BR avec ajout séquencé de 8% molaire total de m-CPBA selon l'invention.
- [0124] Les conditions opératoires sont identiques quant au mélangeur à rouleaux utilisé, à la nature du BR, à la température de consigne... que pour les deux procédés précédents.
- [0125] Détermination de Q_m , t_m et N
- [0126] On utilise la courbe la figure 1 qui illustre l'évolution du rendement en fonction du temps de la réaction d'époxydation du polybutadiène dans un mélangeur à rouleaux par ajout en une seule fois d'un agent l'époxydation. On constate que l'introduction en une seule fois d'une quantité de 3,2% molaire de m-CPBA permet d'atteindre un rendement de l'ordre de 90%. On fixe alors la valeur de Q_m à 3,2% molaire. Ainsi, pour atteindre un rendement d'époxydation supérieur à 85%, la quantité de m-CPBA à ajouter à chaque étape d'ajout est inférieure ou égale à 3,2% molaire.
- [0127] L'asymptote de la courbe est atteinte au bout de 4 minutes à compter de l'ajout de l'agent d'époxydation. t_m est donc 4 minutes. Ainsi la durée D de mélangeage après chaque ajout est d'au moins 4 minutes.
- [0128] On souhaite époxyder un BR avec 8% molaire total de m-CPBA. Le nombre d'ajout N est d'au moins 3 (entier supérieur ou égal à $8 / 3,2$).
- [0129] On fixe $N=3$ et $D=10$ minutes. La quantité de m-CPBA à ajouter à chaque étape d'ajout est inférieure ou égale à 3,2% (Q_m), la somme des quantités ajoutées étant égale à 8% molaire.
- [0130] Procédé d'époxydation
- [0131] 200g (3.70mol) de BR est injecté dans le mélangeur à rouleaux. Suite au passage entre les rouleaux, un film de BR est obtenu autour du rouleau avant et un bourrelet se forme induit par l'entrefer et la différence entre la vitesse du rouleau avant et arrière. L'entrefer correspond à la distance qui sépare les deux rouleaux. Il est réglé à 1mm et est maintenu constant pendant toute la durée du mélange. La vitesse du rouleau arrière

correspond à 80% de la vitesse du rouleau avant qui est fixée à 5 tr/min et maintenue constante pendant le procédé. La température de consigne est fixée à 25°C.

Au bout de 10 minutes un film continu de gomme est obtenu, une première partie (0.118 mol soit 3,2% molaire) du peracide (m-CPBA) total (0.296 mol) est injecté dans le bourrelet et la réaction d'époxydation débute à cet instant noté t_0 .

A $t_1=t_0+10$ minutes environ une deuxième partie du peracide total est injecté (0.089mol soit 2,4% molaire)

A $t_2=t_0+20$ minutes la troisième et dernière partie du peracide total est injecté (0.089mol soit 2,4% molaire)

un prélèvement de gomme est réalisé avant chaque nouvel ajout de m-CPBA pour mesurer le taux d'époxydation et le rendement de la réaction.

[0132] La figure 2 illustre l'évolution du rendement et du taux d'époxydation en fonction du temps de la réaction d'époxydation du polybutadiène dans un mélangeur à rouleaux par ajout en trois fois d'un agent d'époxydation, selon l'invention. Les deux courbes figurant sur le graphique illustrent pour l'une l'évolution du rendement de la réaction d'époxydation en fonction du temps et pour l'autre l'évolution du taux d'époxydation en fonction du temps lorsque l'ajout de 8% molaire de m-CPBA est réalisé en trois fois respectivement d'une première quantité de 3,2% molaire et deux fois de 2,4% molaire.

[0133] La figure 2 montre que l'introduction en plusieurs fois d'une quantité totale de 8% molaire de m-CPBA permet d'atteindre un rendement de l'ordre de 95% au bout de 30 minutes de réaction. La figure 2 montre que l'introduction en 3 fois avec un mélangeage de 10 minutes à l'issue de chaque ajout, d'une quantité totale de 8% molaire de m-CPBA permet d'atteindre un rendement de l'ordre de 95% au bout de 30 minutes de réaction. L'évolution du taux d'époxydation montre que l'on atteint un taux d'époxydation de 7,6%.

[0134] Il ressort de ces essais que le procédé selon l'invention séquençant l'ajout d'un agent d'époxydation, permet de préparer en masse un polymère diénique époxydé présentant un taux d'époxydation élevé, du même ordre que les taux d'époxydation obtenus avec des procédés d'époxydation en solution, avec un rendement élevé pouvant atteindre des valeurs supérieures ou égales à 80%.

[0135] En effet, on peut par exemple envisager de viser des taux d'époxydation du BR bien supérieur à celui de cet essai, notamment supérieur à 10%, en ajoutant l'agent d'époxydation m-CPBA par fractions d'au plus 3,2% molaire jusqu'à atteindre le taux visé. Ainsi, il sera possible d'obtenir un rendement élevé supérieur ou égal 80% et un taux d'époxydation proche du taux d'époxydation visé.

[0136] Le procédé selon l'invention est plus productif que les procédés en masse de l'art antérieur et limite les étapes de traitement du polymère à époxyder et de récupération

du polymère époxydé. Le procédé selon l'invention permet d'atteindre des taux d'époxydation du polymère en masse plus élevé que les procédés en masse de l'art antérieur.

Revendications

- [Revendication 1] Procédé de préparation en masse d'un polymère diénique époxydé qui comprend
- le chargement d'un polymère diénique dans un outil de mise en œuvre du caoutchouc,
 - l'ajout, en au moins deux fois, d'un agent d'époxydation solide,
 - le mélangeage du polymère diénique avec l'agent d'époxydation, après chaque ajout de l'agent d'époxydation dans l'outil de mise en œuvre du caoutchouc,
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère diénique est un élastomère diénique choisi parmi dans le groupe constitué par les polybutadiènes (BR), le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymère de butadiène-éthylène, les copolymères d'isobutène-isoprène, les copolymère d'isoprène-styrène (SIR), les copolymère d'isoprène-butadiène (BIR) et les copolymère d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR).
- [Revendication 3] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'outil de mise en œuvre est un mélangeur à rouleaux.
- [Revendication 4] Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le chargement du polymère dans le mélangeur à rouleaux est suivi d'une étape de passage répété du polymère diénique afin de recouvrir uniformément les rouleaux d'une couche continue de polymère
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent d'époxydation est solide sous forme de poudre, de granules ou toute autre forme analogue.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent d'époxydation est choisi parmi les peracides aromatiques, de préférence parmi l'acide perbenzoïque et ses dérivés et l'acide monophrthalique et ses dérivés, plus préférentiellement parmi les acides perbenzoïques halogénés, tout particulièrement l'agent d'époxydation est l'acide métachloroperbenzoïque.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité totale d'agent d'époxydation ajouté est au plus de 100% molaire et supérieur à 0% molaire, plus préférentiellement elle est au moins de 5% molaire, laquelle quantité est exprimée par

rapport au nombre de mole de double liaison carbone-carbone du polymère diénique.

- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité d'agent d'époxydation introduite à chaque ajout est inférieure ou égale à une quantité Q_m d'agent d'époxydation permettant d'atteindre un rendement d'époxydation stabilisé d'au moins 85%, de préférence au moins 90%, plus préférentiellement de 100%, en un seul ajout.
- [Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le nombre d'ajouts ou d'étapes d'ajout de l'agent d'époxydation est un nombre entier supérieur ou égal au rapport de la quantité totale d'agent d'époxydation à une quantité Q_m d'agent d'époxydation, Q_m étant une quantité d'agent d'époxydation permettant d'atteindre un rendement d'époxydation stabilisé d'au moins 85%, de préférence au moins 90%, plus préférentiellement de 100%, en un seul ajout.
- [Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la durée de mélangeage après chaque ajout d'agent d'époxydation est au moins égale au temps t_m nécessaire pour atteindre le rendement d'époxydation stabilisé d'au moins 85%, de préférence au moins 90%, plus préférentiellement de 100%, pour une quantité Q_m d'agent d'époxydation ajouté en une seule fois, Q_m étant une quantité d'agent d'époxydation permettant d'atteindre ce rendement d'époxydation stabilisé d'au moins 85%, de préférence au moins 90%, plus préférentiellement de 100%, en un seul ajout.
- [Revendication 11] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité d'agent d'époxydation introduite à chaque ajout est inférieure ou égale à une quantité notée Q_m d'agent d'époxydation, le nombre d'étapes d'ajout de l'agent d'époxydation est un nombre entier supérieur ou égal au rapport de la quantité totale d'agent d'époxydation à la quantité Q_m et la durée de mélangeage après chaque ajout d'agent d'époxydation est de préférence au moins égale au temps t_m , laquelle Q_m est une quantité d'agent d'époxydation permettant d'atteindre un rendement d'époxydation stabilisé d'au moins 85%, de préférence au moins 90%, plus préférentiellement de 100%, en un seul ajout et lequel t_m est le temps nécessaire pour atteindre ce rendement d'époxydation stabilisé.
- [Revendication 12] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, ca-

ractérisé en ce que la quantité d'agent d'époxydation introduite à chaque ajout est d'au moins 1,5% molaire et de moins de 8% molaire, laquelle quantité est exprimée par rapport au nombre de mole de double liaison carbone-carbone du polymère diénique.

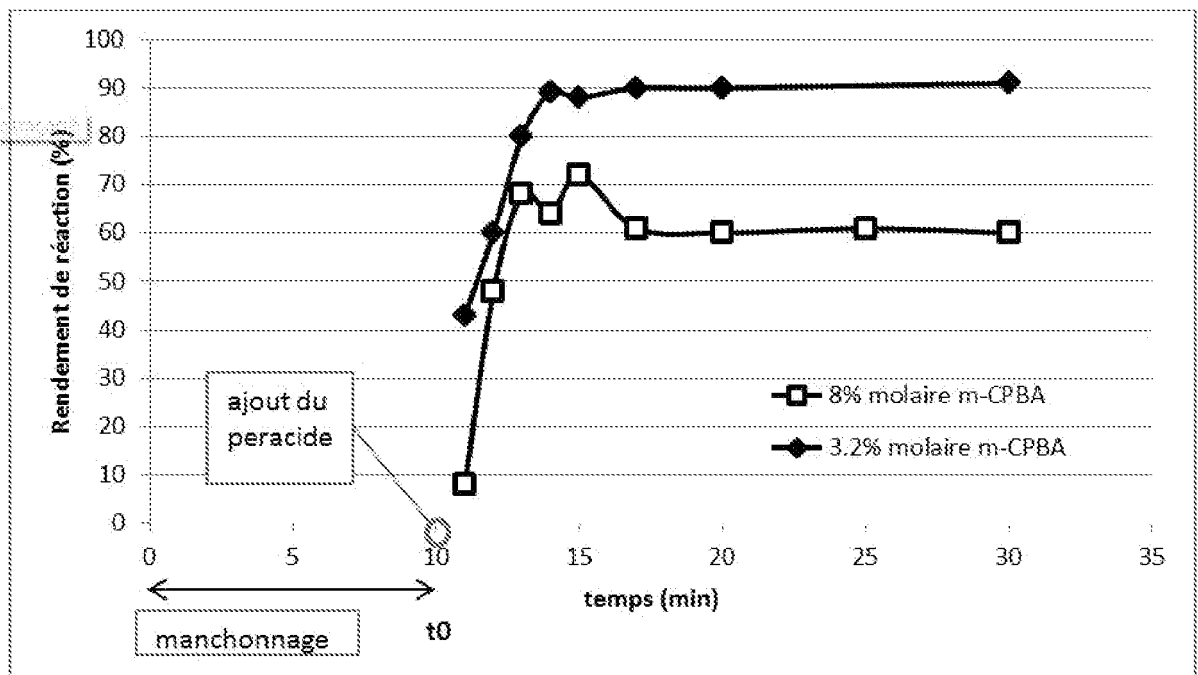
[Revendication 13] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le nombre d'ajouts d'agent d'époxydation est supérieur ou égal à 2 et inférieur ou égal à 10.

[Revendication 14] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la durée de mélangeage après chaque ajout d'agent d'époxydation est inférieure ou égale à 20 minutes.

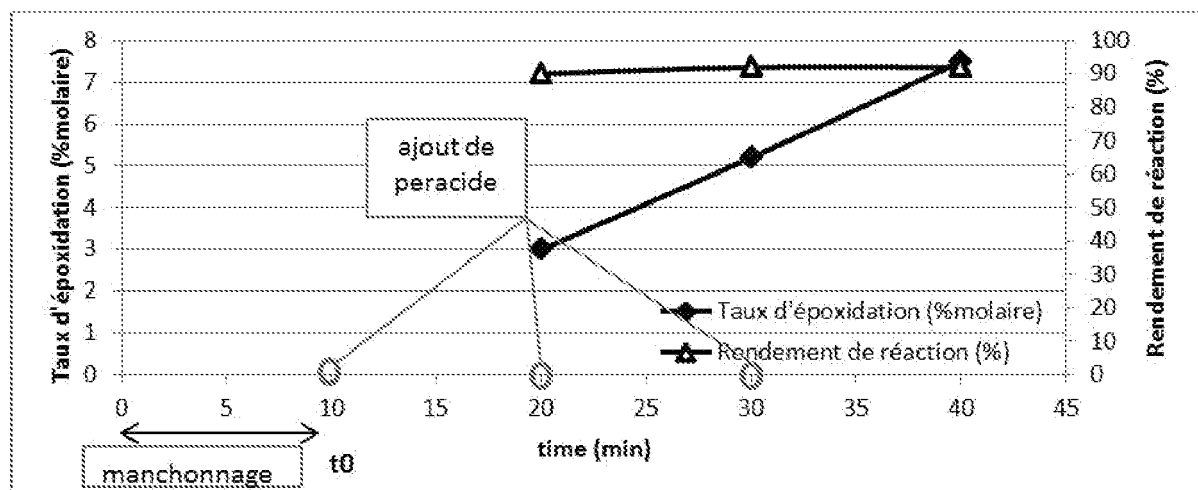
[Revendication 15] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente au moins une des caractéristiques suivantes, de préférence deux, de préférence trois, de préférence quatre, de préférence cinq, de préférence toutes :

- le polymère diénique est un polymère du butadiène, de préférence un polybutadiène,
- le mélangeur est un mélangeur à rouleaux,
- l'agent d'époxydation est un acide perbenzoïque ou un de ses dérivés, de préférence l'acide métachloroperbenzoïque,
- la quantité d'agent d'époxydation ajouté à chaque étape d'ajout est inférieure ou égale à une quantité Q_m , Q_m étant une quantité d'agent d'époxydation permettant d'atteindre un rendement d'époxydation stabilisé d'au moins 85%, de préférence au moins 90%, plus préférentiellement de 100%, en un seul ajout, laquelle Q_m est de préférence d'au moins 1,5% molaire et de moins de 8% molaire
- le nombre d'ajouts d'agent d'époxydation est un nombre entier supérieur ou égal à la partie entière du rapport de la quantité totale d'agent d'époxydation à une quantité Q_m d'agent d'époxydation, le nombre d'ajout étant de préférence inférieur ou égal à 5, de préférence encore inférieur ou égal 4,
- la durée de mélangeage après chaque ajout d'agent d'époxydation est supérieure ou égale à un temps t_m , t_m étant le temps nécessaire pour atteindre un rendement d'époxydation stabilisé d'au moins 85%, au moins 90%, plus préférentiellement de 100%, pour une quantité Q_m d'agent d'époxydation ajouté en une seule fois, t_m étant de préférence d'au moins 3 minutes.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

NEANT

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

DATABASE WPI
Week 200145
Thomson Scientific, London, GB;
AN 2001-418751
XP002799147,
& CN 1 292 388 A (QINGDAO CHEM ENG COLLEGE) 25 avril 2001 (2001-04-25)

DATABASE WPI
Week 200063
Thomson Scientific, London, GB;
AN 2000-647915
XP002799148,
& CN 1 263 902 A (UNIV SHANGHAI JIAOTONG)
23 août 2000 (2000-08-23)

DATABASE WPI
Week 201914
Thomson Scientific, London, GB;
AN 2019-136852
XP002799149,
& JP 2019 019221 A (UBE IND LTD)
7 février 2019 (2019-02-07)

DATABASE WPI
Week 201843
Thomson Scientific, London, GB;
AN 2018-44505B
XP002799150,
& CN 108 102 009 A (CHENGDU JINHUI TECHNOLOGY CO LTD)
1 juin 2018 (2018-06-01)

DATABASE WPI
Week 201260
Thomson Scientific, London, GB;
AN 2012-L50137
XP002799151,
& JP 2012 167215 A (UBE IND LTD)
6 septembre 2012 (2012-09-06)

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT