

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
20 juillet 2017 (20.07.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/121950 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
C08C 19/22 (2006.01) B60C 1/00 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2017/050049
- (22) Date de dépôt international :
10 janvier 2017 (10.01.2017)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1650182 11 janvier 2016 (11.01.2016) FR
- (71) Déposant : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN [FR/FR]; 12, Cours Sablon, 63000 CLERMONT-FERRAND (FR).
- (72) Inventeurs : JEAN-BAPTISTE-DIT-DOMINIQUE, François; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, place des Carmes-Déchaux, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (FR). FLEURY, Etienne; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, place des Carmes-Déchaux, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (FR).
- (74) Mandataire : COHEN, Sylvia; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, place des Carmes-Déchaux, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :
- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
 - avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h)

(54) Title : METHOD FOR MODIFYING A NATURAL RUBBER, AND MODIFIED NATURAL RUBBER

(54) Titre : PROCEDE DE MODIFICATION D'UN CAOUTCHOUC NATUREL ET CAOUTCHOUC NATUREL MODIFIÉ

(57) Abstract : The present invention relates to a method for modifying a natural rubber, including at least the following steps: i. using at least one natural rubber and epoxidizing said natural rubber to obtain an epoxidized natural rubber, or using a pre-epoxidized natural rubber; and ii. grafting at least one 1,3-dipolar compound, having at least one nitrogen atom, onto said epoxidized natural rubber or onto said pre-epoxidized natural rubber. The invention also relates to a modified natural rubber obtainable by means of said method and to the rubber compositions made from said modified natural rubber.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de modification d'un caoutchouc naturel comprenant au moins les étapes suivantes: i. disposer d'au moins un caoutchouc naturel et époxyder ledit caoutchouc naturel pour obtenir un caoutchouc naturel époxydé, ou disposer d'un caoutchouc naturel préalablement époxydé, ii. greffer sur ledit caoutchouc naturel époxydé ou sur ledit caoutchouc naturel préalablement époxydé au moins un composé 1,3-dipolaire ayant au moins un atome d'azote. L'invention concerne également un caoutchouc naturel modifié susceptible d'être obtenu par le procédé ainsi que des compositions de caoutchouc à base dudit caoutchouc naturel modifié.



WO 2017/121950 A1

PROCEDE DE MODIFICATION D'UN CAOUTCHOUC NATUREL
ET CAOUTCHOUC NATUREL MODIFIÉ

L'invention a pour objet un nouveau procédé de modification d'un
5 caoutchouc naturel, un nouveau caoutchouc naturel modifié et son utilisation dans une
nouvelle composition de caoutchouc, notamment pour la fabrication de produits semi-
finis pour pneumatiques ou pour la fabrication de pneumatiques.

Depuis que les économies de carburant et la nécessité de préserver
l'environnement sont devenues une priorité, il est souhaitable de produire des mélanges
10 de caoutchouc possédant de bonnes propriétés mécaniques et une hystérèse aussi faible
que possible. Cette réduction de l'hystérèse est un objectif permanent qui doit toutefois
se faire en conservant l'aptitude à la mise en œuvre, en particulier à cru, de ces mélanges
de façon à pouvoir les utiliser en tant que compositions de caoutchouc pour la fabrication
de divers produits finis ou semi-finis entrant dans la composition de pneumatiques, tels
15 que par exemple des sous-couches, des flancs, des bandes de roulement..., et afin
d'obtenir des pneumatiques possédant une résistance au roulement réduite.

Pour atteindre cet objectif, de nombreuses solutions ont déjà été
expérimentées, dont notamment la modification de la structure de polymères et
copolymères diéniques. La modification de la structure chimique d'un polymère impacte
20 généralement ses propriétés chimiques et physiques ainsi que les propriétés des
compositions le contenant. Cette modification de structure peut notamment être réalisée
par l'introduction de fonctions chimiques à l'aide d'un agent de greffage. Les fonctions
introduites peuvent, par exemple, améliorer la dispersion de la charge renforçante dans la
matrice élastomérique et permettent ainsi l'obtention d'un matériau davantage
25 homogène. Dans le cas de certaines charges renforçante, comme le noir de carbone ou la
silice, une meilleure dispersion de la charge va généralement se traduire par une baisse
d'hystérèse de la composition et donc in fine de la résistance au roulement.

A titre d'illustration de cet art antérieur, on peut mentionner les composés
1,3-dipolaires utilisés comme agent de greffage et de fonctionnalisation de polymères,
30 notamment de copolymères diéniques. Le document WO-A2-2006/045088 décrit par
exemple des composés 1,3-dipolaires qui permettent le greffage de fonctions oxazoline,
thiazoline, alcoxysilane ou allylétain. Le document WO-A1-2012/007441 décrit des
composés 1,3-dipolaires qui permettent le greffage de fonctions associatives azotées.

Les rendements de greffage de ces composés sur les polymères, notamment les copolymères diéniques synthétiques tels que le polybutadiène (BR), le polyisoprène de synthèse (IR), le copolymère de styrène et butadiène (SBR), sont généralement élevés, par exemple de l'ordre de 75% à 100%.

5 Cependant, ce taux de greffage n'est pas atteint lorsqu'on utilise des composés 1,3-dipolaires pour modifier la structure du caoutchouc naturel (le rendement de greffage est inférieur à celui obtenu pour des caoutchoucs synthétiques). A titre d'exemple, il est mentionné dans S. Cheawchan et al, Polymer, Vol.54, Issue 17, 2013, pp 4501-4510 et dans les documents US-A1-2011/0054134 et
10 US-A1-2012/0046418, que le taux de modification d'un composé porteur de dipôles d'oxyde de nitrile sur un caoutchouc naturel en solution à 70°C ou 100°C ou en masse à une température ambiante ou à 70°C atteint au maximum 60 % et ce après 72 h de réaction.

Or, il existe un intérêt à utiliser le caoutchouc naturel notamment dans des
15 compositions pour des produits finis ou semi-finis pour pneumatique. En effet, les préoccupations environnementales des dernières années militent en faveur de la mise au point de produits à base de matières premières d'origine renouvelable afin qu'ils répondent le plus possible aux préoccupations de développement durable en limitant les approvisionnements en matières premières issues de l'industrie pétrolière pour leur
20 fabrication.

Il existe donc un besoin de fournir un procédé de modification d'un caoutchouc naturel par un composé 1,3-dipolaire comprenant au moins un atome d'azote, notamment au moins un dipôle oxyde de nitrile, ce procédé permettant de greffer avec un rendement amélioré des groupes chimiques susceptibles de modifier les propriétés du
25 caoutchouc naturel, notamment des groupes chimiques qui permettent une bonne dispersion de la charge renforçante.

Un but de la présente invention est de fournir un procédé de modification d'un caoutchouc naturel et un caoutchouc naturel modifié palliant au moins partiellement les inconvénients précités.

30 Cet objectif est atteint en faisant réagir un composé 1,3-dipolaire comprenant au moins un atome d'azote, notamment au moins un dipôle oxyde de nitrile, sur un caoutchouc naturel au préalable époxydé ; ce qui de manière surprenante, permet d'améliorer et notamment d'augmenter le rendement de greffage dudit composé 1,3-dipolaire.

Un premier objet de l'invention concerne un procédé de modification d'un caoutchouc naturel comprenant au moins les étapes suivantes:

- 5
- i. disposer d'au moins un caoutchouc naturel et époxyder ledit caoutchouc naturel pour obtenir un caoutchouc naturel époxydé, ou disposer d'un caoutchouc naturel préalablement époxydé,
 - ii. greffer sur ledit caoutchouc naturel époxydé ou sur ledit caoutchouc naturel préalablement époxydé au moins un composé 1,3-dipolaire ayant au moins un atome d'azote.

10 Selon un mode de réalisation de l'invention, l'étape (ii) peut être réalisée en masse ou en solution, de préférence en masse.

Selon un mode de réalisation, l'étape (ii) peut s'effectuer par chauffage à une température supérieure ou égale à 70°C, de préférence pendant au plus 4 heures, préférentiellement pendant au plus 2 heures et encore plus préférentiellement pendant au plus 30 minutes.

15 DESCRIPTION DETAILLÉE DE L'INVENTION

Dans la présente description, 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).

20

L'abréviation « pce » (usuellement « phr » en anglais pour « per hundred part of rubber ») signifie parties en poids pour cent parties d'élastomères (du total des élastomères si plusieurs élastomères sont présents) ou caoutchouc présents dans la composition de caoutchouc.

25 Par « majoritairement » ou « à titre majoritaire », on entend au sens de la présente invention, que le composé est majoritaire parmi les composés du même type dans la composition, c'est-à-dire que c'est celui qui représente la plus grande quantité en masse parmi les composés du même type. En d'autres termes, la masse de ce composé représente au moins 51 % de la masse totale des composés du même type dans la composition. A titre d'exemple, dans un système comprenant un seul élastomère, celui-ci est majoritaire au sens de la présente invention ; et dans un système comprenant deux élastomères, l'élastomère majoritaire représente plus de la moitié de la masse totale des élastomères, autrement dit la masse de cet élastomère représente au moins 51 % de la

30

masse totale des élastomères. De la même manière, une charge dite majoritaire est celle représentant la plus grande masse parmi les charges de la composition. En d'autres termes, la masse de cette charge représente au moins 51% de la masse totale des charges dans la composition.

5 Le terme « hétéroatome » désigne n'importe quel atome différent d'un atome d'hydrogène et d'un atome de carbone, de préférence l'azote, l'oxygène, le silicium, le soufre ou le phosphore.

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

Le terme « halogène » désigne un atome choisi parmi le groupe formé par le fluor (F), le chlore (Cl), le brome (Br) et l'iode (I), de préférence le chlore (Cl).

L'expression « alcoyle en C_i-C_j » désigne un groupe $-OW$, dans lequel W représente un alkyle en C_i-C_j tel que défini ci-dessus ; i et j étant des nombres entiers.

15 L'expression « hétéroalkyle en C_i-C_j » désigne une chaîne alkyle comprenant de i à j atomes de carbone interrompue par au moins un hétéroatome, tel que N, O ou S ; i et j étant des nombres entiers.

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

20 L'expression « alkylaryle en C_i-C_j » désigne un groupe alkyle rattaché au reste de la molécule par un groupe aryle, l'ensemble des atomes de carbone du groupe alkyle et du groupe aryle étant compris entre i et j ; i et j étant des nombres entiers.

25 L'expression « arylalkyle en C_i-C_j » désigne un groupe aryle rattaché au reste de la molécule par un groupe alkyle, l'ensemble des atomes de carbone du groupe alkyle et aryle étant compris entre i et j ; i et j étant des nombres entiers.

L'expression « cycloalkyle en C_i-C_j » désigne un groupe hydrocarboné saturé cyclique avant de i à j atomes de carbone ; i et j étant des nombre entier.

30 Par l'expression « alcanediyle en C_i-C_j », on entend au sens de la présente invention, un groupe divalent de formule générale C_nH_{2n} dérivé d'un alcane ayant entre i et j atomes de carbone. Le groupe divalent peut être linéaire ou ramifié et éventuellement être substitué.

Le procédé de modification de l'invention a pour caractéristique essentielle d'utiliser comme produit de départ un caoutchouc naturel ou un caoutchouc naturel préalablement époxydé.

Selon une première mise en œuvre du procédé conforme à l'invention, le produit de départ est un caoutchouc naturel que l'on époxyde. Le caoutchouc naturel peut se présenter sous forme de solide, il s'agit alors d'un caoutchouc naturel sec. Le caoutchouc naturel peut aussi se présenter sous forme liquide et plus précisément sous forme de latex, c'est-à-dire sous forme de particules dispersées dans un liquide, en particulier de l'eau. On parle alors de latex de caoutchouc naturel. Le latex de caoutchouc naturel peut exister sous différentes formes comme le détaille le chapitre 3 « Latex concentrates : properties and composition » de K.F.Gaseley, A.D.T. Gordon et T.D. Pendle dans « Natural Rubber Science and Technology », A.D. Roberts, Oxford University Press-20, 1988. En particulier, plusieurs formes de latex de caoutchouc naturel sont commercialisées : les latex de caoutchouc naturel dits « de champ » (« filed latex »), les latex de caoutchouc naturel dits « concentrés » (« concentrated natural rubber latex »), les latex déprotéinés ou encore les latex prévulcanisés. Le latex de caoutchouc naturel de champ est un latex dans lequel de l'ammoniac a été ajouté pour éviter une coagulation précoce. Le latex de caoutchouc naturel concentré correspond à un latex de champs qui a subi un traitement correspondant à un lavage suivi d'une nouvelle concentration. Les différentes catégories de latex de caoutchouc naturel concentrés sont répertoriées notamment selon la norme ASTM D 1076-06. Parmi ces latex de caoutchouc naturel concentrés, on distingue notamment des latex de caoutchouc naturel concentrés de qualité dite « HA » (« High Ammonia ») et de qualité dite « LA » (« Low Ammonia ») ; on utilisera avantageusement pour l'invention des latex de caoutchouc naturel concentrés de qualité HA. Le latex peut être utilisé directement ou préalablement dilué dans de l'eau pour faciliter sa mise en œuvre. Les latex de caoutchouc naturel peuvent être issus de l'hévéa, du Dandelion ou de la Guayule ; de préférence de l'hévéa.

L'époxydation peut être réalisée sur un latex de caoutchouc naturel ou sur un caoutchouc naturel sec. Préférentiellement, l'époxydation est réalisée sur un latex de caoutchouc naturel pour former un latex époxydé, qui peut notamment ensuite être séché. L'époxydation de tels caoutchoucs naturels est connue en soi. L'homme du métier saura adapter la technique d'époxydation en fonction du type de caoutchouc naturel à époxyder. A titre d'exemple de technique d'époxydation, on peut citer de manière non limitative les procédés à base de chlorohydrine ou de bromohydrine, les procédés d'oxydation directe ou des procédés à base de peroxydes d'hydrogène, d'alkyl hydroperoxydes ou de peracides (tel que l'acide peracétique ou l'acide performique).

Selon une deuxième mise en œuvre du procédé conforme à l'invention, le produit de départ est un caoutchouc naturel préalablement époxydé. Des caoutchoucs naturels préalablement époxydés (ENR pour Epoxidized Natural Rubber) sont disponibles commercialement. Comme pour la variante précédente, ces caoutchoucs peuvent être obtenus par époxydation des caoutchoucs naturels, par exemple par des procédés à base de chlorohydrine ou de bromohydrine.

Quelle que soit la variante mise en œuvre, le caoutchouc naturel époxydé ou le caoutchouc naturel préalablement époxydé peut présenter un taux d'époxydation inférieur ou égal à 50% mol, et de préférence supérieur ou égal à 0,5% mol, de préférence allant de 1 à 45% mol, de manière plus préférée de 2 à 30 % mol.

Par « taux d'époxydation » exprimé en pourcentage molaire (% mol), on entend le nombre de mole de motifs cis-1,4-polyisoprène-époxydés présent dans le polymère caoutchouc pour 100 moles de motifs monomères totaux dans ce même polymère. Le taux d'époxydation peut être mesuré notamment par analyse RMN ^1H . Par exemple, les motifs cis-1,4-polyisoprène, c'est-à-dire le motif $\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{CH-CH}_2$, et les motifs cis-1,4-polyisoprène-époxydés du caoutchouc naturel époxydé ou du caoutchouc naturel préalablement époxydé sont quantifiés par intégration des massifs des signaux caractéristiques des protons du groupe CH du polyisoprène cis-1,4 à 5.1 ppm et des protons du groupe CHO du cycle époxy à 2.6 ppm.

Les deux mises en œuvre du procédé de modification conforme à l'invention sont équivalentes, c'est-à-dire que le caoutchouc naturel préalablement époxydé est équivalent au caoutchouc naturel qui a subi une réaction d'époxydation, si ce n'est qu'elles peuvent présenter des avantages différents. En particulier, la première mise en œuvre peut permettre d'accéder à des caoutchoucs naturels époxydés ayant un taux d'époxydation autre que ceux disponibles sur le marché, donc d'obtenir des taux d'époxydation à façon. La deuxième mise en œuvre du procédé conforme à l'invention est avantageuse lorsque le caoutchouc naturel au taux d'époxydation souhaité est disponible commercialement car elle peut permettre ainsi de réduire le nombre d'étapes du procédé.

Par soucis de simplification, on parlera dans la suite de la description de caoutchouc naturel époxydé indépendamment pour un caoutchouc naturel préalablement époxydé ou pour un caoutchouc naturel ayant subi une réaction d'époxydation.

L'autre composé essentiel du procédé de modification de l'invention est un composé 1,3-dipolaire ayant au moins un atome d'azote.

Par « composé 1,3-dipolaire », on entend au sens de la présente invention, tout composé chimique électriquement neutre portant au moins un dipôle, c'est-à-dire une charge positive et une charge négative dans l'une de leurs principales formules canoniques, et capable de former une cycloaddition dipolaire [1,3] sur une liaison carbone-carbone insaturée. Pour plus de détail, l'homme du métier peut se référer à la définition donnée par l'IUPAC (International Union of Pure And Applied Chemistry) dans le glossaire des noms de classes de composés organiques et des intermédiaires de réactivité basée sur la structure (IUPAC Recommendations 1995, PAC, 1995, 67, 1307).

Par « composé 1,3-dipolaire ayant au moins un atome d'azote », on entend au sens de la présente invention un composé 1,3-dipolaire dont le dipôle comprend au moins un atome d'azote.

Plus particulièrement, le composé 1,3-dipolaire ayant au moins un atome d'azote peut comprendre au moins un dipôle oxyde de nitrile, un dipôle imine de nitrile ou un dipôle nitron.

Par oxyde de nitrile, on entend au sens de la présente invention un dipôle répondant à la formule $-C\equiv N\rightarrow O$, y compris ses formes mésomères.

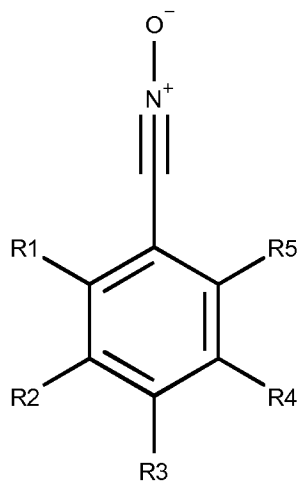
Par imine de nitrile, on entend au sens de la présente invention un dipôle répondant à la formule $-C\equiv N\rightarrow N$, y compris ses formes mésomères.

Par nitron, on entend au sens de la présente invention un dipôle répondant à la formule $-C=N(\rightarrow O)-$, y compris ses formes mésomères.

Préférentiellement, le composé 1,3-dipolaire ayant au moins un atome d'azote peut comprendre au moins un dipôle oxyde de nitrile.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le dipôle oxyde de nitrile du composé 1,3-dipolaire peut appartenir à un motif répondant à la formule (I) telle que décrite ci-dessous. En d'autres termes, le dipôle oxyde de nitrile du composé 1,3-dipolaire peut être rattaché au restant dudit composé par un groupe phényle éventuellement substitué et peut appartenir ainsi à un groupement D répondant à la formule générale (I) :

5



(I)

10 dans laquelle :

- R1, R2, R3, R4, R5, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un alkyle en C₁-C₅, un alcoyle en C₁-C₅ ou une liaison covalente permettant le rattachement au reste du composé 1,3-dipolaire;
- à la condition qu'au moins un des R1, R2, R3, R4, R5 représente ladite liaison covalente.

15

L'homme du métier comprend que le composé 1,3-dipolaire selon ce mode de réalisation et ses variantes est composé du motif de formule (I) et d'un reste, également appelé reste du composé 1,3-dipolaire, reliés entre eux par ladite liaison covalente.

20 Plus préférentiellement, le groupement D peut répondre à la formule générale (I) dans laquelle :

- R1, R3, R5, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un alkyle en C₁-C₅, un alcoyle en C₁-C₅ ;
- R2, R4 représentent un atome d'hydrogène ou une liaison covalente permettant le rattachement au reste du composé 1,3-dipolaire;
- à la condition qu'au moins un des R2, R4 représente ladite liaison covalente et qu'au moins un des R1, R5 ne soit pas un atome d'hydrogène.

25

Plus préférentiellement encore, le groupement D peut répondre à la formule générale (I) dans laquelle :

- 30 - R1, R3, R5, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un méthyle, un éthyle, un propyle, un méthyloxy, un éthyloxy, un propyloxy ;

- le symbole D représente le groupement de formule (I) définie ci-dessus, y compris ses modes préférés ; et
- le symbole E représente un espaceur reliant G à D.

5 Préférentiellement, le composé 1,3-dipolaire peut répondre à la formule (II) dans laquelle :

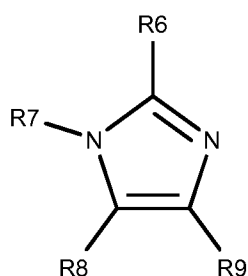
- le groupe chimique G peut être choisi parmi les groupes hydrocarbonés, les hétérocycles azotés éventuellement substitués, les hétérocycles soufrés éventuellement substitués, les esters, les phosphates, les dialkylamino et les groupes associatifs comprenant au moins un atome d'azote ;
- 10 - D et E étant définis ci-dessus.

Parmi les hétérocycles azotés ou soufrés peuvent convenir notamment ceux qui comprennent 5 à 6 membres. Ils peuvent être saturés ou insaturés et éventuellement être substitués par un groupe hydrocarboné en C₁-C₂₀. De préférence, les hétérocycles azotés ou soufrés peuvent être choisis parmi les cycles 2H-1,3-oxazolines éventuellement substitués, les cycles 2H-1,3-thiazolines éventuellement substitués, les cycles 5,6-dihydro-4H-1,3-oxazines éventuellement substitués, les cycles 5,6-dihydro-4H-1,3-thiazines éventuellement substitués, les cycles imidazoles éventuellement substitués, les substituants étant ceux définis ci-dessus.

15

Parmi les imidazoles éventuellement substitués peuvent convenir notamment ceux répondant à la formule générale (III)

20



(III)

30 dans laquelle :

- R6, R7, R8, R9, identiques ou différents, représentent une liaison covalente qui relie le cycle imidazole à l'espaceur E, un atome d'hydrogène, un groupe hydrocarboné en C₁-C₂₀ ou bien R8 et R9 forment avec les atomes de carbone auxquels ils se rattachent un cycle aryle, et

- à la condition qu'au moins un des R6, R7, R8, R9 représente ladite liaison covalente.

De préférence, les imidazoles éventuellement substitués peuvent répondre à la formule (III) dans laquelle :

- 5
- R6, R7, R8, R9, identiques ou différents, représentent une liaison covalente qui relie le cycle imidazole à l'espaceur E, un atome d'hydrogène, un alkyle en C₁-C₁₂ (de préférence un alkyle en C₁-C₆) ou bien R8 et R9 forment avec les atomes de carbone auxquels ils se rattachent un noyau benzénique, et
 - à la condition qu'au moins un des R6, R7, R8, R9 représente ladite liaison
- 10 covalente.

- Parmi les esters peuvent convenir notamment ceux répondant à la formule C(O)-O-R10 avec R10 représentant un groupe hydrocarboné en C₁-C₂₀, de préférence en groupe hydrocarboné C₁-C₁₂, de manière plus préférée représentant en groupe hydrocarboné C₁-C₆. De préférence, R10 est un alkyle en C₁-C₆, de manière plus préférée
- 15 R10 est un méthyle ou un éthyle.

- Parmi les phosphates peuvent convenir notamment ceux répondant à la formule-O-P(O)(OR11)(OR12) avec R11 et R12, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, un alkyle, un aryle ou un alkylaryle. De préférence, R11 et R12 sont identiques et sont un alkyle en C₁-C₁₂, de préférence un alkyle en C₁-C₆, de
- 20 préférence un méthyle ou un éthyle.

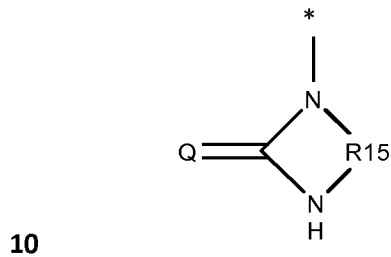
- Parmi les groupes dialkylamino peuvent notamment convenir ceux répondant à la formule -NR13R14 dans lequel R13 et R14, identiques ou différents, représentent un alkyle en C₁-C₆. On peut citer, par exemple, un groupe N,N-diméthylamino, un groupe N,N-diéthylamino, un groupe N-éthyl,N-propylamino. De préférence, R13 et R14 sont
- 25 identiques et sont un méthyle.

Par « groupe associatif », on entend des groupes susceptibles de s'associer les uns avec les autres par des liaisons hydrogène, ioniques ou hydrophobes. Selon un mode préféré de l'invention, il s'agit de groupes susceptibles de s'associer par des liaisons hydrogènes.

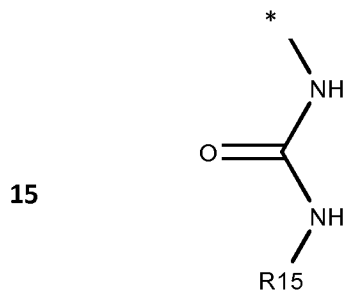
- 30 Lorsque les groupes associatifs sont susceptibles de s'associer par des liaisons hydrogène, chaque groupe associatif comporte au moins un site donneur et un site accepteur vis-à-vis de la liaison hydrogène de sorte que deux groupes associatifs identiques sont auto-complémentaires et peuvent s'associer entre eux en formant au

moins deux liaisons hydrogène. Les groupes associatifs sont notamment susceptibles de s'associer par des liaisons hydrogènes à des fonctions présentes sur tout autre composé, par exemple sur des charges renforçantes notamment telles que la silice ou le noir de carbone.

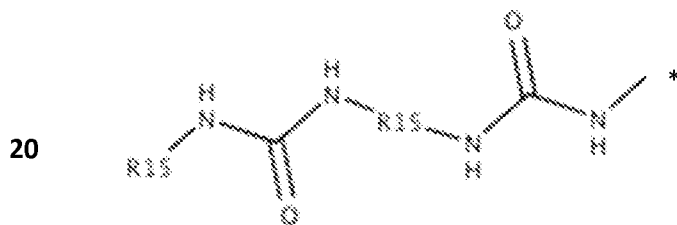
- 5 Préférentiellement, le groupe associatif comprenant au moins un atome d'azote peut être choisi parmi les formules (IV), (V) (VI), (VII) et (VIII) suivantes :



(IV)

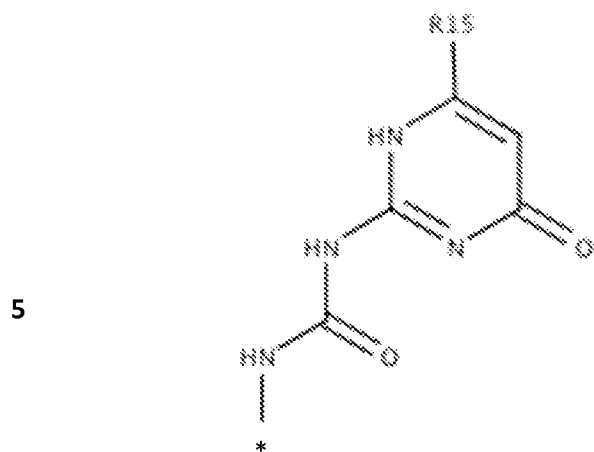


(V)



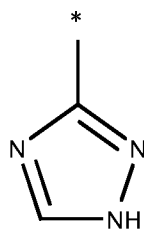
(VI)

25



(VII)

10



(VIII)

15 dans lesquelles:

- R15 représente un groupe hydrocarboné pouvant éventuellement contenir des hétéroatomes,
 - Q représente un atome d'oxygène ou de soufre ou NH, de préférence un atome d'oxygène,
- 20 - le symbole * représente un rattachement indirect au dipôle du composé 1,3 dipolaire, notamment à E.

Préférentiellement, le groupe associatif comprenant au moins un atome d'azote est un hétérocycle de formule (IV), di ou triazoté, à 5 ou 6 atomes, de préférence diazoté, et comprenant au moins une fonction carbonyle .

25

L'espaceur E peut être une liaison covalente, un atome ou un groupement d'atomes et permet de relier au moins un groupe chimique G à au moins un groupement D. Lorsque E est un groupement d'atomes, il peut être ainsi tout type de groupement d'atomes connus en soi. L'espaceur E ne doit pas, ou peu, interférer avec le ou les

dipôles et le ou les groupes chimiques du composé 1,3-dipolaire destinés à être greffés. L'espaceur peut être donc considéré comme un groupement inerte, c'est-à-dire qu'il ne présente pas de fonctions alcényle ou alcynyle, susceptibles de réagir avec le ou les dipôles ni de groupes associatifs tels que définis ci-dessus.

- 5 L'espaceur E peut être de préférence une chaîne hydrocarbonée, linéaire, ramifiée, cyclique, éventuellement substituée, pour autant que les substituants soient inertes vis-à-vis du ou des dipôles et de la ou des fonctions à greffer. La chaîne hydrocarbonée peut comprendre un ou plusieurs hétéroatomes. De manière préférée, l'espaceur E est un alcanediyle en C₁-C₂₀, -OR₁₆-, -C(O)-N(H)R₁₆-, -N(H)R₁₆-
- 10 avec R₁₆ un alcanediyle en C₁-C₂₀. De manière préférée, l'espaceur E peut être un alcanediyle en C₁-C₆, -OR₁₆-, -C(O)-N(H)R₁₆-, -N(H)R₁₆- avec R₁₆ un alcanediyle en C₁-C₆. A titre d'exemples d'alcanediyle en C₁-C₆, on peut citer notamment un groupe méthylène -CH₂-, un groupe éthylène -CH₂-CH₂-, un groupe propylène -CH₂-CH₂-CH₂-, un groupe butylène -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, etc.
- 15 Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le composé 1,3-dipolaire peut répondre à la formule (II)

G-E-D (II)

dans laquelle :

- D répond à la formule (I) dans laquelle :
 - 20 - R₁, R₃, R₅, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un alkyle en C₁-C₅, un alcoyle en C₁-C₅ ;
 - R₂, R₄ représentent une liaison covalente permettant le rattachement à E ou un atome d'hydrogène ;
 - à la condition qu'au moins un des R₂, R₄ représente ladite liaison
 - 25 covalente et qu'au moins un des R₁, R₅ ne soit pas un atome d'hydrogène ;
- G représente un groupe hydrocarboné, un hétérocycle azoté ou soufré de 5 à 6 membres éventuellement substitué, un ester, un phosphate, un dialkylamino ou un groupe associatif comprenant au moins un atome d'azote,
- 30 - E représente une liaison covalente ou une chaîne hydrocarbonée éventuellement substituée et éventuellement interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes.

Selon un autre mode de réalisation préféré de l'invention, le composé 1,3-dipolaire peut répondre à la formule (II)

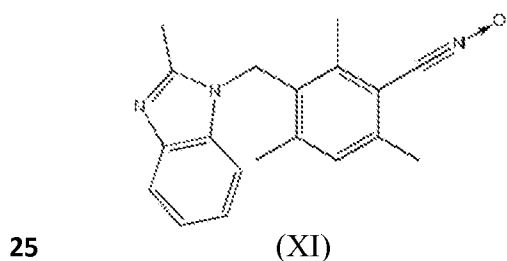
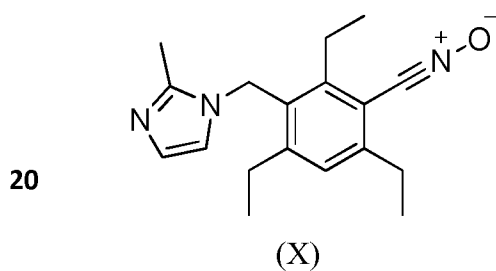
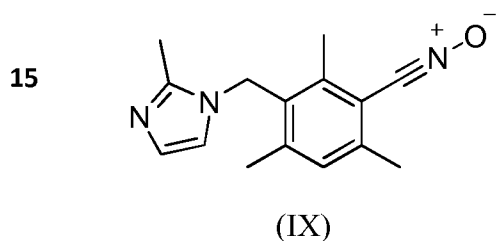
G-E-D (II)

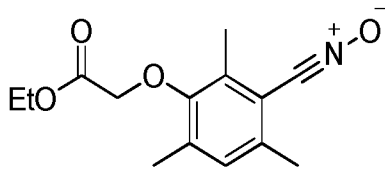
dans laquelle :

- D répond à la formule (I) dans laquelle :
 - 5 - R1, R3, R5, identiques ou différents, représente un atome d'hydrogène, un méthyle, un éthyle, un propyle, un méthoxy, un éthyloxy, un propyloxy ;
 - R2, R4 représentent une liaison covalente permettant le rattachement à E ou un atome d'hydrogène ; et
 - 10 - à la condition qu'au moins un des R2, R4 représente ladite liaison covalente et qu'au moins un des R1, R5 ne soit pas un atome d'hydrogène;
- G est choisi dans le groupe formé par
 - 15 - les groupes hydrocarbonés,
 - les esters répondant à la formule C(O)-O-R10 avec R10 représentant un groupe hydrocarboné en C₁-C₂₀, de préférence un groupe hydrocarboné en C₁-C₁₂, de manière plus préférée représentant un groupe hydrocarboné en C₁-C₆, de manière encore plus préférée R10 est un alkyle en C₁-C₆, mieux R10 est un méthyle ou un éthyle ;
 - 20 - les phosphates -O-P(O)(OR11)(OR12) avec R11 et R12, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, un alkyle, un aryle ou un alkylaryle, de préférence, R11 et R12 identiques étant un alkyle en C₁-C₁₂, plus préférentiellement un alkyle en C₁-C₆, de manière encore plus préférée un méthyle ou un éthyle ;
 - 25 - les dialkylaminos NR13R14 dans lequel R13 et R14, identiques ou différents, représentent un alkyle en C₁-C₆, de préférence R13 et R14 sont identiques et sont méthyle ;
 - 30 - les imidazoles de formule (III) dans laquelle R6, R7, R8, R9, identiques ou différents, représentent une liaison covalente qui relie le cycle imidazole à l'espaceur E, un atome d'hydrogène, un alkyle en C₁-C₁₂ (de préférence un alkyle en C₁-C₆) ou bien R8 et R9 forment avec les atomes de carbone auxquels ils se rattachent un noyau benzénique, et à la condition qu'au moins un des R6,
 - 35 R7, R8, R9 représente ladite liaison covalente ; et

- 5
- les groupes associatifs comprenant au moins un atome d'azote et étant choisis parmi les formules (IV), (V) (VI), (VII) et (VIII), étant de préférence un hétérocycle de formule (IV)) di ou triazoté, à 5 ou 6 atomes, de préférence diazoté, et comprenant au moins une fonction carbonyle ;
 - E représente une liaison covalente ou un groupe d'atomes choisis parmi les alcanediyles en C₁-C₂₀, les groupes -OR₁₆-, les groupes -C(O)-N(H)R₁₆-, les groupes -N(H)R₁₆- avec R₁₆ un alcanediyle en C₁-C₂₀, de préférence avec R₁₆ un alcanediyle en C₁-C₁₀.

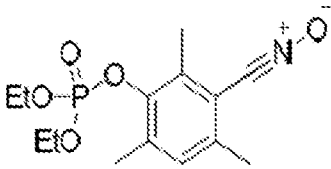
10 Selon un mode particulier de l'invention, le composé 1,3-dipolaire préféré peut être notamment choisi parmi les composés répondant aux formules ci-dessous (IX), (X), (XI), (XII), (XIII), (XIV), (XV), (XVI), (XVII), (XVIII), (XIX) et leurs formes mésomères:



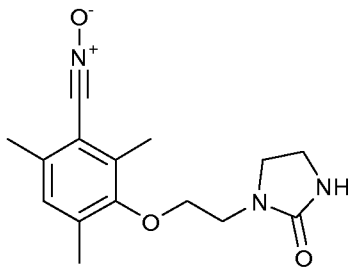


(XII)

5

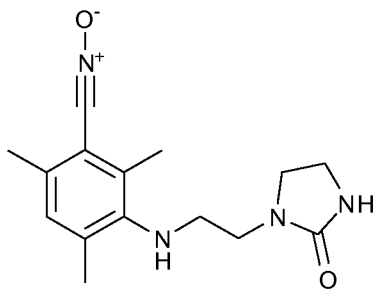


(XIII)

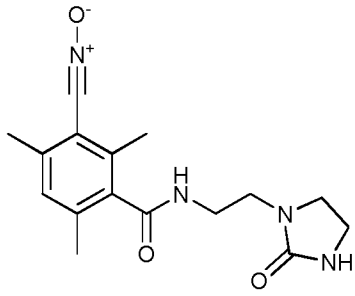


(XIV)

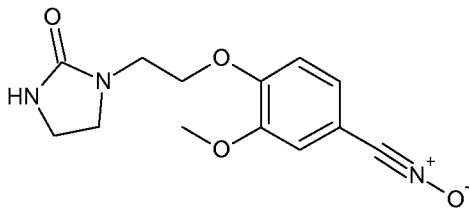
10



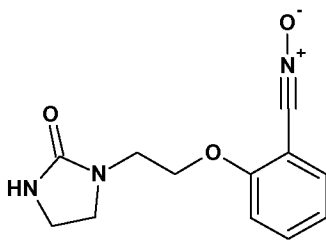
(XV)



(XVI)

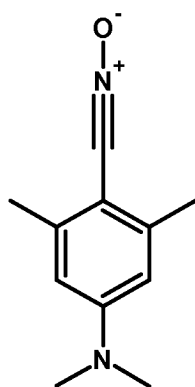


(XVII)



(XVIII)

5



(XIX)

Le composé 1,3-dipolaire plus particulièrement préféré peut être notamment choisi parmi les composés répondant aux formules ci-dessus (IX), (X), (XI), (XII), (XIII), (XIV), (XV), (XVI), et (XIX), y compris leurs formes mésomères.

10

Le composé 1,3-dipolaire encore plus particulièrement préféré peut être le composé de formule (XIV) ou le composé de formule (XIX).

Dans la suite de la présente description par souci de simplification, on emploiera l'expression « composé 1,3 dipolaire » pour désigner le composé 1,3-dipolaire ayant au moins un atome d'azote utilisé dans le procédé conforme à l'invention, ainsi que ses formes préférées.

15

Le composé 1,3-dipolaire peut être synthétisé par toutes réactions chimiques bien connues de l'homme du métier. A titre d'exemple, on pourra se référer aux procédés de synthèse décrits dans les demandes PCT/EP2015/060926, PCT/EP2015/060926, FR 15/56565, WO-A2-2006/045088, FR15/51635, WO-A1-2015/059269, WO-A1-2015/059271, WO-A1-2012/007684, WO-A1-2012/007441, WO-A1-2012/007442 et WO-A1-2014/090756.

20

En particulier, le composé 1,3 dipolaire porteur à la fois d'un dipôle oxyde de nitrile et d'un groupe dialkylamino peut être obtenu par exemple selon la procédure décrite dans l'article *J. Org. Chem.*, 1967, 32 (7), pp 2308–2312.

25

Le greffage du composé 1,3-dipolaire sur le caoutchouc naturel époxydé s'effectue par réaction dudit caoutchouc naturel époxydé avec le composé 1,3-dipolaire tel que défini ci-dessus. Lors de la réaction, le dipôle du composé 1,3-dipolaire forme des liaisons covalentes avec la chaîne du caoutchouc naturel époxydé. Le rendement de greffage est particulièrement élevé, préférentiellement supérieur à 60%. Par « rendement

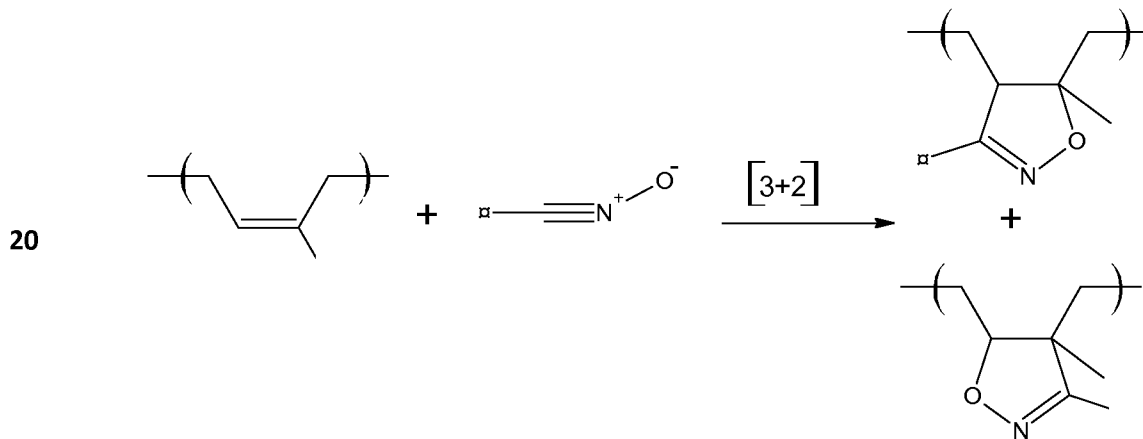
30

de greffage » ou par « rendement », on entend le taux en pourcentage molaire de composé 1,3-dipolaire greffé sur la chaîne du caoutchouc naturel époxydé par rapport au taux en pourcentage molaire de composé 1,3-dipolaire introduit comme réactif de départ.

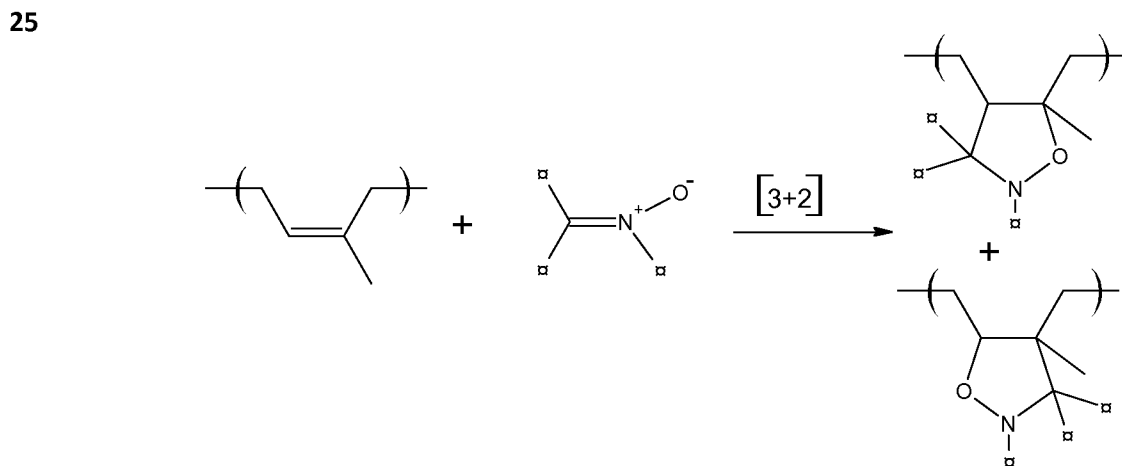
Par « taux molaire du composé 1,3-dipolaire », on entend le nombre de moles de composé 1,3-dipolaire utilisées pour 100 motifs de caoutchouc naturel époxydé, c'est-à-dire pour 100 unités monomères du caoutchouc naturel époxydé (unité monomère isoprène et unité monomère isoprène époxydée). Par exemple, si le taux de composé 1,3-dipolaire est de 1% mol pour un caoutchouc naturel époxydé à 50% d'époxyde, cela signifie qu'il y a 1 mole de composé 1,3-dipolaire pour 100 unités isoprène, époxydées ou non-époxydées.

Le greffage du composé 1,3-dipolaire est effectué par cycloaddition [3+2] du dipôle du composé 1,3 dipolaire sur une insaturation, notamment une double liaison carbone-carbone, de la chaîne du caoutchouc naturel époxydé. Le mécanisme de la cycloaddition peut être illustré par les schémas réactionnels génériques suivants :

- Cycloaddition d'un oxyde de nitrile sur une insaturation ou double liaison du polymère (ici une unité isoprène)

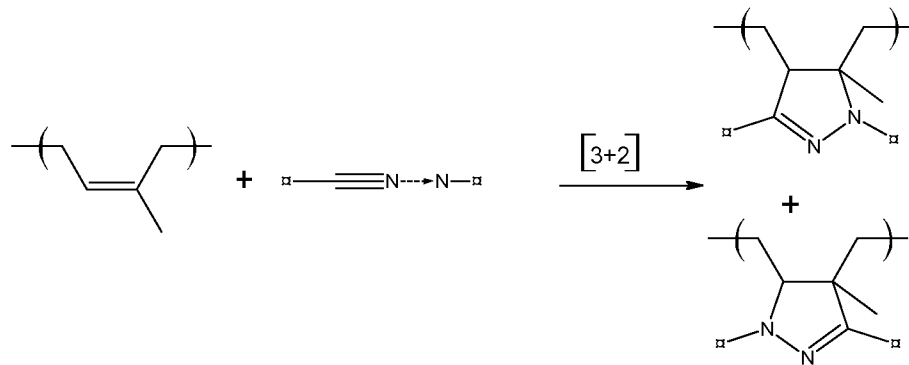


- Cycloaddition d'une nitroène sur une insaturation ou double liaison du polymère (ici une unité isoprène)



- Cycloaddition d'un nitrile imine sur une insaturation ou double liaison du polymère (ici une unité isoprène)

5



10 Le greffage du composé 1,3-dipolaire peut être réalisé en masse, par exemple dans un mélangeur interne ou un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres. Il peut aussi être réalisé en solution, en continu ou en discontinu. Le caoutchouc naturel modifié peut être séparé de sa solution par tout type de moyen connu par l'homme de l'art et en particulier par une opération de stripping à la vapeur d'eau.

15 Selon un mode de réalisation, la réaction de greffage peut s'effectuer en chauffant le mélange réactionnel à une température supérieure ou égale à 70°C, et de préférence pendant au plus 4 heures ; préférentiellement pendant au plus 2 heures et encore plus préférentiellement pendant au plus 30 minutes.

20 Selon un mode de réalisation de l'invention, le taux (en pourcentage molaire (% mol)) du composé 1,3-dipolaire peut aller de 0,1 à 10 % mol, de préférence de 0,1 à 5 % mol.

Un autre objet de la présente invention concerne un caoutchouc naturel modifié susceptible d'être obtenu, notamment étant obtenu, selon l'un quelconque des modes de réalisation du procédé de modification, y compris ses modes préférés.

25 Ce caoutchouc naturel modifié peut comprendre, distribuées statistiquement au sein de la chaîne, des unités cis-1,4 isoprène, des unités cis-1,4 isoprène époxydées et des unités résultant de la cycloaddition [3+2] d'au moins un composé 1,3-dipolaire tel que défini ci-dessus.

30 Le caoutchouc naturel modifié de l'invention est particulièrement adapté pour être utilisé en composition de caoutchouc renforcée destinée à la fabrication de produits semi-finis et finis tels que des pneumatiques. En effet, la présence sur l'élastomère de

cycle époxy et de groupes chimiques, notamment de groupes chimiques susceptibles d'interagir avec une charge renforçante, améliore des performances du pneumatique, notamment les performances adhérence et de résistance au roulement.

5 Ainsi, un autre objet de la présente invention concerne une composition de caoutchouc à base :

- d'au moins un caoutchouc naturel modifié susceptible d'être obtenu ou obtenu par le procédé décrit ci-dessus quelle que soit la variante du procédé mise en œuvre,
- d'au moins une charge renforçante, et
- 10 - d'au moins un système de réticulation.

Par « composition de caoutchouc à base de », il faut entendre une composition de caoutchouc comportant le mélange et/ou le produit de réaction des différents constituants utilisés, certains de ces constituants de base étant susceptibles de, ou destinés à réagir entre eux, aux moins en partie, lors des différentes phases de fabrication de la composition, en particulier au cours de sa réticulation ou vulcanisation.

Le caoutchouc naturel modifié peut être constitué, selon l'invention, d'un mélange de plusieurs caoutchoucs naturels modifiés conformes à l'invention.

20 Selon un mode de réalisation de l'invention, la composition de caoutchouc peut également, outre le caoutchouc naturel modifié, comprendre au moins un autre élastomère diénique. Ce ou ces autres élastomères diéniques peuvent alors être présents dans la composition dans des proportions comprises entre 0 et 60 pce (les bornes de ce domaine étant exclues), préférentiellement au plus 49 pce, encore plus préférentiellement au plus 30 pce.

25 Selon un mode de réalisation de l'invention, la fraction massique du caoutchouc naturel modifié dans la composition peut être majoritaire. En d'autres termes, le caoutchouc naturel modifié peut représenter au moins 51 % de la masse totale de l'ensemble des élastomères présents dans la composition. De préférence, le taux de caoutchouc naturel modifié peut être d'au moins 51 pce, en particulier d'au moins 70 pce.

30 Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le taux de caoutchouc naturel modifié peut aller de 51 pce à 100 pce, de préférence ce taux peut être égal à 100 pce.

Par « élastomère diénique », doit être compris selon l'invention tout élastomère d'origine synthétique constitué au moins en partie (c'est-à-dire un

homopolymère ou un copolymère) de monomère(s) diène(s) (i.e., porteur(s) de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

Ces élastomères diéniques peuvent être classés dans deux catégories : « essentiellement insaturés » ou « essentiellement saturés ». On entend en général par

5 « essentiellement insaturé », un élastomère diénique issu au moins en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 15% (% en moles) ; c'est ainsi que des élastomères diéniques tels que les caoutchoucs butyle ou les copolymères de diènes et d'alpha-oléfines type EPDM n'entrent pas dans la définition précédente et peuvent être

10 notamment qualifiés d'élastomères diéniques "essentiellement saturés" (taux de motifs d'origine diénique faible ou très faible, toujours inférieur à 15%). Dans la catégorie des élastomères diéniques "essentiellement insaturés", on entend en particulier par élastomère diénique « fortement insaturé » un élastomère diénique ayant un taux de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50%.

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

- (a) - tout homopolymère d'un monomère diène conjugué, notamment tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone;
- 20 (b) - tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinyle aromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone;
- (c) - un copolymère ternaire obtenu par copolymérisation d'éthylène, d'une 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 l'hexadiène-1,4, l'éthylidène norbornène, le dicyclopentadiène;
- 25 (d) - un copolymère d'isobutène et d'isoprène (caoutchouc butyle), ainsi que les versions halogénées, en particulier chlorées ou bromées, de ce type de
- 30 copolymère.

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

35 ci-dessus.

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

A titre de diènes conjugués conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alkyle en C₁-C₅)-1,3-butadiènes tels que par
5 exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, un aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène.

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

Préférentiellement, l'élastomère diénique peut être choisi dans le groupe des élastomères diéniques fortement insaturés constitué par les polybutadiènes (BR), les copolymères de butadiène, les polyisoprènes (PI), les copolymères d'isoprène et les
15 mélanges de ces élastomères. De tels copolymères peuvent être plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène et d'un monomère vinylaromatique, plus particulièrement le copolymère de butadiène-styrène (SBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène et d'un monomère vinylaromatique, plus particulièrement le copolymère d'isoprène-styrène (SIR) et les
20 copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR). Parmi ces copolymères, les copolymères de butadiène et d'un monomère vinylaromatique, plus particulièrement le copolymère de butadiène-styrène (SBR), sont particulièrement préférés.

Ces élastomères diéniques peuvent avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent
25 modifiant et/ou randomisant et des quantités d'agent modifiant et/ou randomisant employées. Les élastomères diéniques peuvent être par exemple à blocs, statistiques, séquencés, microséquencés, et être préparés en dispersion ou en solution.

L'élastomère diénique peut être étoilé, couplé, fonctionnalisé ou non, de manière connue en soi, au moyen d'agents de fonctionnalisation, de couplage ou
30 d'étoilage connus de l'homme de l'art.

La composition de caoutchouc conforme à l'invention comprend au moins une charge renforçante par exemple du noir de carbone ou une charge inorganique renforçante telle que de la silice à laquelle est associé de manière connue un agent de couplage, ou encore un mélange de ces deux types de charge.

Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, utilisés individuellement ou sous forme de mélanges, notamment les noirs du type HAF, ISAF, SAF conventionnellement utilisés dans les pneumatiques (noirs dits de grade pneumatique). On peut aussi utiliser, selon les applications visées, des noirs de séries plus élevées FF, FEF, GPF, SRF. Les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés à l'élastomère diénique sous la forme d'un masterbatch, avant ou après greffage et de préférence après greffage (voir par exemple demandes WO-A2-97/36724 ou WO-A1-99/16600).

Par « charge inorganique renforçante », doit être entendu ici toute charge inorganique ou minérale, quelles que soient sa couleur et son origine (naturelle ou de synthèse), encore appelée charge « blanche », charge « claire » ou même charge « non-noire » (« non-black filler ») par opposition au noir de carbone ; cette charge inorganique étant capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un agent de couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc destinée à la fabrication de bandages pneumatiques, en d'autres termes apte à remplacer, dans sa fonction de renforcement, un noir de carbone conventionnel de grade pneumatique. Une telle charge se caractérise généralement, de manière connue, par la présence de groupes hydroxyle (-OH) à sa surface, nécessitant pour être utilisée à titre de charge renforçante l'emploi d'un agent ou système de couplage destiné à assurer une liaison chimique stable la charge et la matrice élastomérique.

Comme charges renforçantes inorganiques conviennent notamment des charges minérales du type siliceuse tel que la silice. La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m²/g, de préférence de 30 à 400 m²/g, notamment entre 60 et 300 m²/g. A titres de silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS"), on citera par exemple les silices « Ultrasil 7000 » et « Ultrasil 7005 » de la société Evonik, les silices « Zeosil 1165MP, 1135MP et 1115MP » ainsi que la silice « Zeosil Premium 200 » de la société Solvay, la silice « Hi-Sil EZ150G » de la société PPG, les silices « Zeopol 8715, 8745 et 8755 » de la Société Huber, les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO-A1-03/016387.

Dans le présent exposé, la surface spécifique BET est déterminée de manière connue par adsorption de gaz à l'aide de la méthode de Brunauer-Emmett-Teller décrite dans « The Journal of the American Chemical Society » Vol. 60, page 309, février 1938, plus précisément selon la norme française NF ISO 9277 de décembre 1996 (méthode

volumétrique (5 point- gaz : azote – dégazage : 1heure à 160°C – domaine de pression relative p/po : 0.05 à 0.17). La surface spécifique CTAB est la surface externe déterminée selon la norme française NF T45-007 de novembre 1987 (méthode B).

Bien entendu, on entend également par charge renforçante inorganique des
5 mélanges de différentes charges inorganiques renforçantes, en particulier de silices hautement dispersibles telles que décrites ci-dessus ou un mélange de charges inorganique de type siliceuse et de charges inorganique non siliceuse. A titre de charges inorganique non siliceuse, on peut citer les charges minérales du type alumineuse, en particulier de l'alumine (Al_2O_3) ou des (oxydes)hydroxydes d'aluminium, ou encore des
10 oxydes de titane renforçants, par exemple décrits dans US-B1-6,610,261 et US-B2-6,747,087. Les charges inorganiques non siliceuses, lorsque présentent, sont minoritaires dans la charge renforçante.

L'état physique sous lequel se présente la charge renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de microperles, de granulés, de billes ou toute autre
15 forme densifiée appropriée. Bien entendu on entend également par charge renforçante des mélanges de différentes charges renforçantes, en particulier de charges siliceuses et/ou alumineuses hautement dispersibles telles que décrites ci-après.

L'homme du métier comprendra qu'à titre de charge équivalente de la charge inorganique renforçante décrite dans le présent paragraphe, pourrait être utilisée une
20 charge renforçante d'une autre nature, notamment organique telle que du noir de carbone, dès lors que cette charge renforçante serait recouverte d'une couche inorganique telle que silice, ou bien comporterait à sa surface des sites fonctionnels, notamment hydroxyles, nécessitant l'utilisation d'un agent de couplage pour établir la liaison entre la charge et l'élastomère. A titre d'exemple, on peut citer par exemple des noirs de carbone pour
25 pneumatiques tels que décrits par exemple dans les documents brevet WO-A2-96/37547, WO-A1-99/28380.

Selon un mode de réalisation de l'invention, la charge renforçante peut être majoritairement constituée de noir de carbone, de préférence elle peut comprendre au moins 51% en poids de noir de carbone par rapport au poids total de la charge
30 renforçante. Préférentiellement, la charge renforçante peut être constituée à 100% en poids de noir de carbone par rapport au poids total de la charge renforçante.

Si la charge renforçante comprend moins de 100% en poids de noir de carbone par rapport au poids total de la charge renforçante, le complément de charge est

apporté par au moins une autre charge renforçante, notamment une charge renforçante inorganique telle que la silice.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, la charge renforçante peut être majoritairement une charge inorganique renforçante, c'est-à-dire une charge
5 renforçante autre que du noir de carbone. Elle peut comprendre préférentiellement plus de 51% en poids, par rapport au poids total de la charge renforçante, d'une ou de plusieurs charge(s) inorganique(s) renforçante(s), notamment une charge inorganique renforçante telle que la silice. Préférentiellement la charge renforçante peut être exclusivement
10 constituée d'une charge renforçante inorganique, notamment exclusivement constituée de silice. Autrement dit la charge renforçante peut être constituée de 100% en poids par rapport au poids total de la charge renforçante d'une charge inorganique renforçante telle que de la silice.

Si la charge renforçante comprend moins de 100% en poids de charge renforçante inorganique par rapport au poids total de la charge renforçante, le
15 complément de charge est apporté par au moins une autre charge renforçante, telle que par exemple du noir de carbone. Selon cette variante, lorsque le noir de carbone est présent, il peut être utilisé dans la composition à un taux inférieur à 20 pce, plus préférentiellement inférieur à 10 pce (par exemple peut aller de 0,5 à 20 pce, notamment peut aller de 2 à 10 pce).

De manière préférentielle, le taux de charge renforçante totale (c'est-à-dire
20 selon les variantes le taux de noir de carbone, le taux de charge renforçante inorganique telle que la silice ou le taux de noir de carbone et de charge renforçante inorganique telle que la silice) peut aller de 30 à 200 pce, plus préférentiellement de 40 à 150 pce. L'homme du métier sait adapter ce taux de charge renforçante totale dans la
25 composition en fonction des différentes applications particulières visées.

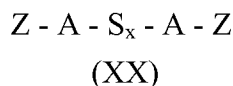
Les compositions de caoutchouc conformes à l'invention peuvent également contenir, des charges organiques renforçantes qui peuvent remplacer tout ou partie des noirs de carbone ou des autres charges inorganiques renforçantes décrites plus haut. Comme exemples de charges organiques renforçantes, on peut citer les charges
30 organiques de polyvinyle fonctionnalisés telles que décrites dans les demandes WO-A1-2006/069792, WO-A1-2006/069793, WO-A1-2008/003434 et WO-A1-2008/003435.

Lorsque la charge renforçante comprend une charge nécessitant l'utilisation d'un agent de couplage pour établir la liaison entre la charge et le caoutchouc naturel

modifié et entre la charge et l'autre élastomère diénique lorsqu'il est présent, la composition de caoutchouc selon l'invention peut comprendre en outre, de manière classique, un agent susceptible d'assurer efficacement cette liaison. Lorsque la silice est présente dans la composition à titre de charge renforçante, on utilise de manière connue un agent de couplage (ou agent de liaison) au moins bifonctionnel destiné à assurer une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge inorganique (surface de ses particules) et le caoutchouc naturel modifié et entre la charge et l'autre élastomère diénique lorsqu'il est présent, en particulier des organosilanes ou des polyorganosiloxanes bifonctionnels.

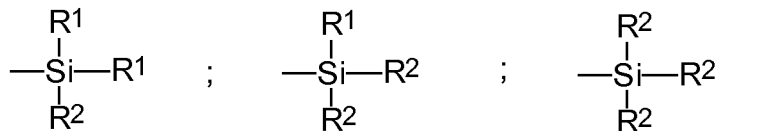
10 A titre d'agent de couplage, on peut notamment citer des silanes polysulfurés, dits "symétriques" ou "asymétriques" selon leur structure particulière, tels que décrits par exemple dans les demandes WO-A1-03/002648 (ou US-A1-2005/016651) et WO-A1-03/002649 (ou US-A1-2005/016650).

15 Convient en particulier, sans que la définition ci-après soit limitative, des silanes polysulfurés répondant à la formule générale (XX) suivante:



dans laquelle:

- x est un entier de 2 à 8 (de préférence de 2 à 5) ;
- 20 - les symboles A, identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné divalent (de préférence un groupement alkylène en C₁-C₁₈ ou un groupement arylène en C₆-C₁₂, plus particulièrement un alkylène en C₁-C₁₀, notamment en C₁-C₄, en particulier le propylène) ;
- les symboles Z, identiques ou différents, répondent à l'une des trois formules
- 25 ci-après:



dans lesquelles:

- les radicaux R¹, substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkyle en C₁-C₁₈, cycloalkyle en C₅-C₁₈ ou aryle en C₆-C₁₈ (de préférence des groupes alkyle en C₁-C₆, cyclohexyle ou phényle, notamment des groupes alkyle en C₁-C₄, plus particulièrement le méthyle et/ou l'éthyle).
- 30

- 5 - les radicaux R^2 , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkoxy en C_1-C_{18} ou cycloalkoxy en C_5-C_{18} (de préférence un groupe choisi parmi alkoxy en C_1-C_8 et cycloalkoxy en C_5-C_8 , plus préférentiellement encore un groupe choisi parmi alkoxy en C_1-C_4 , en particulier méthoxy et éthoxy).

Dans le cas d'un mélange d'alkoxysilanes polysulfurés répondant à la formule (XX) ci-dessus, notamment des mélanges usuels disponibles commercialement, la valeur moyenne des "x" est un nombre fractionnaire de préférence compris entre 2 et 5, plus
10 préférentiellement proche de 4. Mais l'invention peut être aussi avantageusement mise en œuvre par exemple avec des alkoxysilanes disulfurés ($x = 2$).

A titre d'exemples de silanes polysulfurés, on citera plus particulièrement les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(alkoxyl(C_1-C_4)-alkyl(C_1-C_4)-silyl-alkyl(C_1-C_4)), comme par exemple les polysulfures
15 de bis(3-triméthoxysilylpropyl) ou de bis(3-triéthoxysilylpropyl). Parmi ces composés, on utilise en particulier le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT, de formule $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$ ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESP, de formule $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$. On citera également à titre d'exemples préférentiels les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de
20 bis-(monoalkoxyl(C_1-C_4)-dialkyl(C_1-C_4)-silylpropyl), plus particulièrement le tétrasulfure de bis-monoéthoxydiméthylsilylpropyl tel que décrit dans la demande de brevet WO-A1-02/083782 précitée (ou US-B2-7,217,751).

A titre d'exemple d'agents de couplage autres qu'un alkoxysilane polysulfuré, on citera notamment des POS (polyorganosiloxanes) bifonctionnels ou encore des
25 polysulfures d'hydroxysilane ($R^2 = OH$ dans la formule (XX) ci-dessus) tels que décrits par exemple dans les demandes de brevet WO-A1-02/30939 (ou US-B1-6,774,255), WO-A1-02/31041 (ou US-A1-2004/051210), et WO-A1-2007/061550, ou encore des silanes ou POS porteurs de groupements fonctionnels azo-dicarbonyl, tels que décrits par exemple dans les demandes de brevet
30 WO-A1-2006/125532, WO-A1-2006/125533, WO-A1-2006/125534.

A titre d'exemples d'autres silanes sulfurés, on citera par exemple les silanes porteurs d'au moins une fonction thiol (-SH) (dits mercaptosilanes) et/ou d'au moins une fonction thiol bloqué, tels que décrits par exemple dans les brevets ou demandes de brevet
35 US-B2-6,849,754, WO-A1-99/09036, WO-A2-2006/023815, WO-A2-2007/098080, WO-A1-2010/072685 et WO-A2-2008/055986.

Bien entendu pourraient être également utilisés des mélanges des agents de couplage précédemment décrits, comme décrit notamment dans la demande WO-A1-2006/125534 précitée.

La teneur en agent de couplage peut être avantageusement inférieure à 20 pce, étant entendu qu'il est en général souhaitable d'en utiliser le moins possible. Typiquement le taux d'agent de couplage peut représenter de 0,5% à 15% en poids par rapport à la quantité de charge inorganique. Son taux est préférentiellement peut aller de 0,5 à 12 pce, plus préférentiellement peut être compris dans un domaine allant de 3 à 10 pce. Ce taux peut être aisément ajusté par l'homme du métier selon le taux de charge inorganique utilisé dans la composition. Ces plages préférentielles s'appliquent à l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention.

La composition selon l'invention peut également contenir, en complément des agents de couplage, des activateurs de couplage de la charge renforçante ou plus généralement des agents d'aide à la mise en œuvre susceptibles de manière connue, grâce à une amélioration de la dispersion de la charge dans la matrice de caoutchouc et à un abaissement de la viscosité des compositions, d'améliorer leur faculté de mise en œuvre à l'état cru.

Les compositions de caoutchouc conformes à l'invention peuvent comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères destinées à la fabrication de pneumatiques, comme par exemple des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue, des résines renforçantes ou plastifiantes, des accepteurs (par exemple résine phénolique novolaque) ou des donneurs de méthylène (par exemple HMT ou H3M) tels que décrits par exemple dans la demande WO 02/10269, des activateurs de vulcanisation, des promoteurs d'adhésion tels que des composés à base de cobalt, des agents plastifiants, préférentiellement non aromatiques ou très faiblement aromatiques choisis dans le groupe constitué par les huiles naphthéniques, paraffiniques, huiles MES, huiles TDAE, les plastifiants éthers, les plastifiants esters, les résines hydrocarbonées présentant une haute Tg, de préférence supérieure à 30 °C, telles que décrites par exemple dans les demandes WO-A1-2005/087859, WO-A1-2006/061064 et WO-A1-2007/017060, et les mélanges de tels composés.

La composition selon l'invention comprend un système de réticulation chimique qui permet la formation de liaisons covalentes entre les chaînes d'élastomères. Le système de réticulation chimique peut être un système de vulcanisation ou un système à un ou plusieurs composés peroxydes.

Selon une première variante préférée, le système de réticulation est un système de vulcanisation, c'est-à-dire un système à base de soufre (ou d'un agent donneur de soufre) et d'un accélérateur primaire de vulcanisation. A ce système de vulcanisation de base peuvent s'ajouter, incorporés au cours de la première phase non-productive et/ou
5 au cours de la phase productive telles que décrites ultérieurement, divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique ou composés équivalents, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine), ou encore des retardateurs de vulcanisation connus.

Lorsque le soufre est utilisé, il peut être utilisé à un taux préférentiel allant de
10 0,5 à 12 pce, en particulier de 1 à 10 pce. Ces plages préférentielles s'appliquent à l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention. L'accélérateur primaire de vulcanisation peut être utilisé à un taux préférentiel allant de 0,5 à 10 pce, plus préférentiellement de 0,5 à 5,0 pce. Ces plages préférentielles s'appliquent à l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention.

15 On peut utiliser comme accélérateur (primaire ou secondaire) tout composé susceptible d'agir comme accélérateur de vulcanisation des élastomères diéniques en présence de soufre, notamment des accélérateurs du type thiazoles ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de types thiurames, dithiocarbamates de zinc. Ces accélérateurs sont par exemple choisis dans le groupe constitué par disulfure de
20 2-mercaptobenzothiazyle (en abrégé "MBTS"), disulfure de tetrabenzylthiurame ("TBZTD"), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("CBS"), N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("DCBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("TBBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide ("TBSI"), dibenzylthiocarbamate de zinc ("ZBEC") et les mélanges de ces composés.

25 Selon une deuxième variante, lorsque la réticulation chimique est effectuée au moyen d'un ou plusieurs composés peroxydes, le taux dudit ou desdits composés peroxydes peut aller de 0,01 à 10 pce. A titre de composés peroxydes utilisables comme système de réticulation chimique, on peut citer les acyl peroxydes, par exemple le benzoyl peroxyde ou le p-chlorobenzoyl peroxyde, les cétones peroxydes, par exemple le
30 méthyl éthyl cétone peroxyde, les peroxyesters, par exemple le t-butylperoxyacétate, le t-butylperoxybenzoate et le t-butylperoxyphthalate, les alkyl peroxides, par exemple le dicumyl peroxyde, le di-t-butyl peroxybenzoate et le 1,3-bis(t-butyl peroxyisopropyl)benzène, les hydroperoxydes, par exemple le t-butyl hydroperoxyde). Le ou les composés peroxydes peuvent être incorporés au cours de la phase productive
35 telle que décrite ultérieurement.

Un autre objet de l'invention concerne un procédé de préparation de la composition de caoutchouc décrite ci-dessus.

La composition de caoutchouc selon l'invention peut être fabriquée dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives selon une
5 procédure générale bien connue de l'homme du métier : une première phase de travail ou malaxage thermomécanique (parfois qualifiée de phase "non-productive") à haute température, jusqu'à une température maximale allant de 130°C à 200°C, de préférence allant de 145°C à 185°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (parfois qualifiée de phase "productive") à plus basse température, typiquement inférieure à
10 120°C, par exemple allant de 60°C à 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation chimique.

De manière générale, tous les constituants de base de la composition de l'invention, à l'exception du système de réticulation chimique, à savoir la ou les charges renforçantes, l'agent de couplage le cas échéant, peuvent être incorporés de manière
15 intime, par malaxage, au caoutchouc naturel modifié et aux autres élastomères diéniques présents le cas échéant ou au caoutchouc naturel époxydé ou préalablement époxydé en présence d'au moins un composé 1,3-dipolaire, au cours de la première phase dite non-productive, c'est-à-dire que l'on introduit dans le mélangeur et que l'on malaxe thermomécaniquement, en une ou plusieurs étapes, au moins ces différents constituants
20 de base jusqu'à atteindre la température maximale allant de 130°C à 200°C, de préférence allant de 145°C à 185°C. Cette première phase est ensuite suivie d'une seconde phase de travail mécanique (parfois qualifiée de phase "productive") à plus basse température, typiquement inférieure à 120°C, par exemple entre 60°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation chimique.

25 Après l'incorporation de tous les ingrédients de la composition de caoutchouc, la composition finale ainsi obtenue peut être ensuite calandree, par exemple sous la forme d'une feuille ou d'une plaque, notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée, pour former par exemple un profilé de caoutchouc utilisé comme produit fini ou semi-fini.

30 Selon un mode de réalisation de l'invention, le greffage du composé 1,3-dipolaire tel que défini précédemment sur le caoutchouc naturel époxydé ou préalablement époxydé peut être effectué préalablement, selon le procédé de l'invention, à la préparation de la composition de caoutchouc. Ainsi, c'est le caoutchouc naturel modifié qui est introduit au cours de la première phase dite non-productive.

Ainsi, selon ce mode de réalisation du procédé, celui-ci peut comprendre au moins les étapes suivantes:

- incorporer au caoutchouc naturel modifié, au moins une charge renforçante et notamment tous les autres constituants de la composition lorsqu'ils sont présents, à l'exception du système de réticulation, en malaxant thermomécaniquement le tout, en une ou plusieurs fois, jusqu'à atteindre une température maximale allant de 130°C à 200°C, de préférence allant de 145°C à 185°C,
- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C,
- incorporer ensuite au moins un système de réticulation chimique,
- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 120°C,
- extruder ou calandrer la composition de caoutchouc ainsi obtenue.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le greffage du composé 1,3-dipolaire tel que défini précédemment sur le caoutchouc naturel époxydé ou préalablement époxydé peut être effectué concomitamment à la préparation de la composition de caoutchouc. Dans ce cas, le caoutchouc naturel époxydé ou le caoutchouc naturel préalablement époxydé et le composé 1,3-dipolaire sont introduits au cours de la première phase dite non-productive. De manière préférentielle, la charge renforçante et l'autre élastomère diénique lorsqu'il est éventuellement présent, sont alors ajoutés subséquentement au cours de cette même phase non-productive afin de prévenir toute réaction parasite avec le composé 1,3-dipolaire.

Ainsi, dans ce deuxième mode de réalisation du procédé, celui-ci peut comprendre au moins les étapes suivantes :

- disposer d'au moins un caoutchouc naturel et époxyder ledit caoutchouc naturel pour obtenir un caoutchouc naturel époxydé, ou disposer d'un caoutchouc naturel préalablement époxydé,
- incorporer au caoutchouc naturel époxydé ou au caoutchouc naturel préalablement époxydé, au moins un composé 1,3-dipolaire ayant au moins un atome d'azote, et tel que décrit ci-dessus,
- incorporer subséquentement au moins une charge renforçante, et éventuellement tous les constituants de la composition, à l'exception du système de réticulation chimique, en malaxant thermomécaniquement le tout, en une ou plusieurs fois, jusqu'à atteindre une température maximale allant de 130°C à 200°C, de préférence allant de 145°C à 185°C,
- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C,
- incorporer ensuite au moins un système de réticulation chimique,
- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 120°C,

- extruder ou calandrer la composition de caoutchouc ainsi obtenue.

Dans ce mode de réalisation, l'incorporation d'au moins un composé 1,3-dipolaire au caoutchouc naturel époxydé ou au caoutchouc naturel préalablement époxydé peut s'effectuer à une température supérieure ou égale à 70°C.

5 L'homme du métier comprendra que lorsque la composition de caoutchouc comprend au moins un autre élastomère diénique tel que décrit précédemment, la composition de caoutchouc peut être préférentiellement fabriquée selon le premier mode de réalisation du procédé afin d'éviter toute réaction parasite entre cet autre élastomère diénique et le composé 1,3-dipolaire.

10 L'invention a également pour objet un produit fini ou semi-fini en caoutchouc comprenant au moins une composition de caoutchouc selon l'invention ou susceptible d'être obtenu selon l'un des procédés de l'invention, plus particulièrement un produit fini ou semi-fini en caoutchouc pour pneumatique. Les variantes et les modes préférés de la composition de caoutchouc de l'invention s'appliquent au produit fini ou semi-fini. Un
15 produit semi-fini peut par exemple être une bande de roulement.

L'invention a également pour objet un pneumatique qui comprend au moins un produit semi-fini tel que décrit ci-dessus.

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

EXEMPLES DE REALISATION

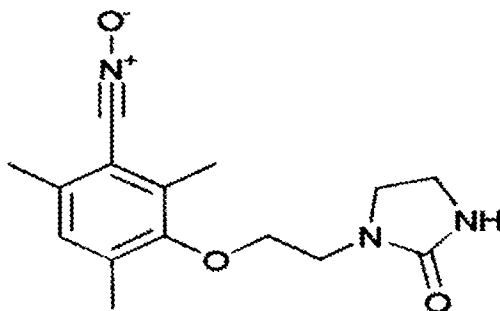
1-. Origine des réactifs, préparation des NR et caractérisations

1.1 Origines des réactifs

25 L'eau oxygénée (30 % massique dans l'eau) et l'acide formique (à 95%) proviennent de chez Aldrich. Le polyisoprène NIPOL 2200 provient de chez Nippon Zeon.

1.2 Préparation des oxydes de nitrile

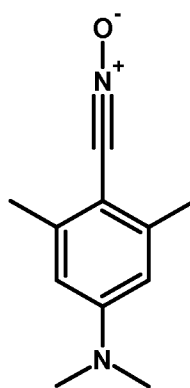
- a) Synthèse du 2,4,6-triméthylphényl-3-(2-(2-oxoimidazolidin-1-yl)éthoxy) nitriloxide (composé A)



La synthèse de ce composé est décrite dans le brevet FR2962737.

- b) Synthèse du N,N,3,5-tétraméthyl-4-[(oxido-λ5-azanylidyne) méthyl]aniline (composé B)

5



10

15

La synthèse du composé B est décrite dans l'article *J. Org. Chem.*, 1967, 32 (7), pp 2308–2312

1.3 Préparation des caoutchoucs naturels

Un caoutchouc naturel déprotéiné (NR déprotéiné) et un caoutchouc naturel plastifié (NR plastifié) sont utilisés à titre de comparaison.

20

Le caoutchouc NR déprotéiné est issu d'un latex de caoutchouc naturel qui a subi cinq centrifugations successives puis un séchage à 65°C sous vide partiel et balayage d'azote pendant 48 heures.

25

Le caoutchouc NR plastifié est préparé selon les méthodes classiques décrites dans les demandes de brevet suivantes FR1377363, FR2391225, KR2009033559, JP200241407.

Le caoutchouc naturel est époxydé selon la procédure suivante pour obtenir des caoutchoucs naturels époxydés à 25±2 % molaire (ENR 25% molaire (ENR 25)) :

La première étape consiste à dévolatiliser l'ammoniaque d'un latex d'un caoutchouc naturel dit HA. Pour se faire, le latex à 60% massique de polyisoprène est laissé sous agitation modérée pendant 24 heures (jusqu'à neutralisation du pH) en présence de 3 pce de tensioactif non ionique pour le stabiliser. Une fois cette étape effectuée, de l'acide formique pur ($[HCOOH] / [\text{motif de polyisoprène}] = 0,3$) est ajouté goutte à goutte (pendant au minimum 15 minutes). Le milieu réactionnel est ensuite chauffé à 53°C avant d'ajouter l'eau oxygénée (H_2O_2 à 30% massique). La quantité d' H_2O_2 ajoutée est dépendante du taux d'époxydation visé (voir tableau 1). Après 24 heures d'agitation à 53°C, la réaction chimique est stoppée par refroidissement à température ambiante puis par neutralisation à la soude (1.3 équivalents). Le latex est ensuite déstabilisé par addition de vapeur (stripping) pendant 30 minutes, puis crêpé, lavé à l'eau et séché pendant 48 h à 65°C sous vide partiel et sous balayage d'azote.

Tableau 1.

% molaire d'époxy visé	$([H_2O_2] / [\text{motif de polyisoprène}])$	% mol epoxy (RMN)
25	0,3	27

15

Le pourcentage molaire de cycle époxy obtenu à l'issue du traitement est déterminé par RMN selon la méthode décrite ci-dessous.

1.4 Mesures et tests utilisés

Les élastomères et compositions de caoutchouc sont caractérisés, avant et après cuisson, comme indiqué ci-après.

20

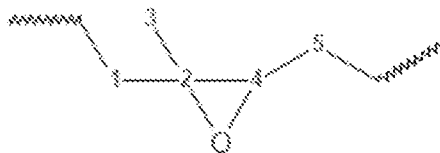
1.4.1 - Détermination du taux d'époxyde

La détermination du taux d'époxyde est réalisée par une analyse RMN. Les spectres sont acquis sur un spectromètre Avance 500 MHz BRUKER équipé d'une sonde « large bande » BBIZ-grad 5 mm pour les échantillons solubles et sur un spectromètre Avance 500MHz BRUKER équipé d'une sonde HRMAS 4mm $^1H/^{13}C$ pour les échantillons insolubles. L'expérience RMN 1H quantitative, utilise une séquence simple impulsion 30° et un délai de répétition de 5 secondes entre chaque acquisition. 256 accumulations sont réalisées. Les échantillons (environ 25mg) sont solubilisés dans le chloroforme deutéré (environ 1mL).

25

On observe sur les spectres RMN ^1H de ces échantillons la présence de signaux vers 2,6 et 1,2 ppm attribués à des motifs époxy.

- 2,6 ppm : groupement $-\text{CH}$ n° 4.
- 1,2 ppm : groupement $-\text{CH}_3$ n°3.



5

1.4.2 - Détermination du taux de composé 1,3-dipolaire greffé sur les caoutchoucs testés

La détermination du taux de composé 1,3-dipolaire greffé sur la chaîne de caoutchouc naturel ou sur la chaîne du polyisoprène de synthèse est réalisée par une analyse RMN. Les spectres sont acquis sur un spectromètre Avance 500 MHz BRUKER équipé d'une sonde " large bande " BB1z-grad 5 mm pour les échantillons solubles et sur un spectromètre Avance 500MHz BRUKER équipé d'une sonde HRMAS 4mm $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ pour les échantillons insolubles. L'expérience RMN ^1H quantitative, utilise une séquence simple impulsion 30° et un délai de répétition de 5 secondes entre chaque acquisition. 256 accumulations sont réalisées. Les échantillons (environ 25mg) sont solubilisés dans le chloroforme deutéré (environ 1mL), avec lavage de celui-ci pour éliminer l'excès de composé 1,3-dipolaire n'ayant pas réagi.

- Caractérisation des ENR modifiés par le composé A

Le spectre RMN ^1H permet de quantifier les motifs oxyde de nitrile greffés par intégration des signaux caractéristiques des protons CH_2N et CH_2O qui apparaissent à un déplacement chimique compris entre 3,1 et 3,8ppm. Le spectre RMN 2D HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ permet de vérifier la nature du motif greffé grâce aux déplacements chimiques des atomes de carbone et de proton.

- Caractérisation des ENR modifiés par le composé B

Le spectre RMN ^1H permet de quantifier les motifs oxyde de nitrile greffés par intégration des signaux caractéristiques des protons CH_3N qui apparaissent à un déplacement chimique compris entre 3,1 et 3,3ppm. Le spectre RMN 2D HSQC

25

^1H - ^{13}C permet de vérifier la nature du motif greffé grâce aux déplacements chimiques des atomes de carbone et de proton.

2. - Exemples de préparation de caoutchoucs naturels modifiés

2.1 Procédé de modification de caoutchouc naturel

5 Dans l'ensemble des cas, on incorpore sur outil à cylindres (mélangeur externe à 30°C) le composé 1,3-dipolaire à tester (voir tableau 2), à 30 g de caoutchouc naturel à tester ou de polyisoprène de synthèse (voir tableau 2). Le mélange est homogénéisé en 15 passes portefeuille. Cette phase de mélangeage est suivie d'un traitement thermique à 120°C sous presse à 10 bars de pression pendant 30 min.

10 Le pourcentage de cycle époxy avant et après la mise en œuvre du procédé de modification est déterminé par RMN selon la méthode indiquée ci-dessus.

Le pourcentage molaire de composé 1,3-dipolaire qui a été greffé à l'issue du procédé sur les caoutchoucs naturel à tester et sur le polyisoprène de synthèse est déterminé par RMN selon la méthode décrite ci-dessus.

15 Le rendement de greffage correspond au taux en pourcentage molaire de composé 1,3-dipolaire greffé sur la chaîne du caoutchouc naturel ou du polyisoprène de synthèse par rapport au taux en pourcentage molaire de composé 1,3-dipolaire introduit comme réactif de départ.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2 ci-dessous.

20

Tableau 2

Caoutchouc à tester	Composé 1,3-dipolaire utilisé	% mol époxy avant réaction (RMN)	%mol de composé 1,3 dipolaire introduit	% mol époxy après réaction (RMN)	%mol de composé 1,3 dipolaire greffé	Rendement de greffage
Polyisoprène de synthèse (NIPOL 2200) *	Composé A	(-)	1	(-)	(0,92)	92
NR plastifié *	Composé A	(-)	1	(-)	(0,13)	13
NR déprotéiné *	Composé A	(-)	1	(-)	(0,56)	56
NR déprotéiné*	Composé A	(-)	0,2	(-)	0,06	30
ENR 25**	Composé A	27	0,5	27	0,35	70
NR plastifié *	Composé B	(-)	0,2	(-)	0,04	20
ENR 25**	Composé B	27	0,2	27	0,14	70

* hors invention

** selon l'invention

5 Le rendement de greffage d'un composé 1,3-dipolaire sur un polyisoprène de synthèse (NIPOL 2200) est supérieur à 90%.

Le rendement de greffage d'un composé 1,3-dipolaire sur un caoutchouc naturel, qu'il soit déprotéiné ou plastifié, est faible et au maximum égal à 56 %.

10 Par contre, de manière étonnante, lorsque le caoutchouc naturel est époxydé, on observe un rendement de greffage supérieur à 60 %. En outre, on observe que le pourcentage molaire d'unité 1,4-cis isoprène époxydé avant et après greffage n'a pas été modifié, indiquant que le cycle époxy n'est pas modifié lors de la réaction de greffage.

Le rendement de greffage n'est pas affecté par la nature du groupe chimique porté par le composé 1,3-dipolaire. En effet, le rendement de greffage est identique pour le composé A et pour le composé B.

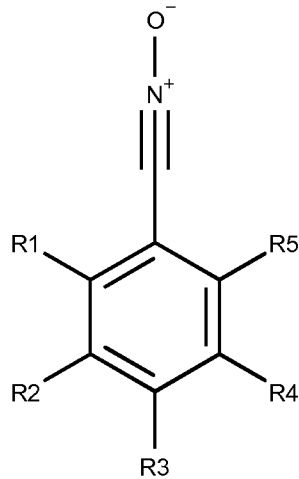
REVENDICATIONS

1. Procédé de modification d'un caoutchouc naturel comprenant au moins les étapes suivantes:
- 5 i. disposer d'au moins un caoutchouc naturel et époxyder ledit caoutchouc naturel pour obtenir un caoutchouc naturel époxydé, ou disposer d'un caoutchouc naturel préalablement époxydé,
- ii. greffer sur ledit caoutchouc naturel époxydé ou sur ledit caoutchouc naturel préalablement époxydé au moins un composé 1,3-dipolaire
- 10 ayant au moins un atome d'azote.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit caoutchouc naturel époxydé ou ledit caoutchouc naturel préalablement époxydé a un taux d'époxydation inférieur ou égal à 50% mol, et de préférence supérieur ou égal à 0,5% mol, de préférence allant de 1 à 45% mol, de manière plus préférée de 2 à 30 % mol.
- 15 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel l'étape (ii) est réalisée en masse ou en solution, de préférence en masse.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le composé 1,3-dipolaire comprend au moins un dipôle oxyde de nitrile, imine de nitrile ou nitroène.
- 20 5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel le composé 1,3-dipolaire comprend au moins un dipôle oxyde de nitrile.
6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel le dipôle oxyde de nitrile appartient à un motif répondant à la formule générale (I)

25

30

5

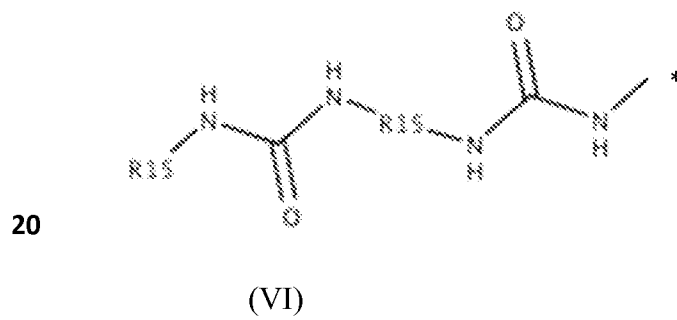
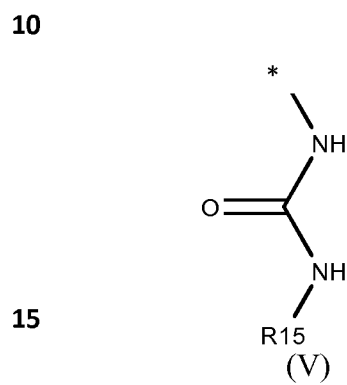
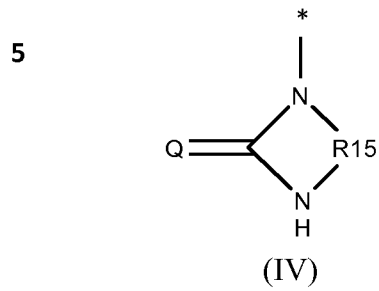


(I)

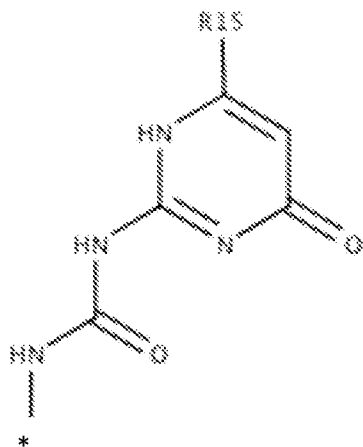
dans laquelle :

- 10** - R1, R2, R3, R4, R5, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un alkyle en C₁-C₅, un alcoyle en C₁-C₅ ou une liaison covalente permettant le rattachement au reste du composé 1,3-dipolaire;
- à la condition qu'au moins un des R1, R2, R3, R4, R5 représente ladite liaison covalente.
- 15** 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel l'étape (ii) s'effectue par chauffage à une température supérieure ou égale à 70°C, de préférence pendant au plus 4 heures, préférentiellement pendant au plus 2 heures et encore plus préférentiellement pendant au plus 30 minutes.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le taux dudit composé 1,3-dipolaire va de 0,1 à 10 % mol, de préférence de 0,1 à 5 % mol.
- 20** 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel le composé 1,3-dipolaire est porteur d'au moins un groupe chimique destiné à être greffé sur le caoutchouc naturel époxydé, ledit groupe chimique étant une chaîne hydrocarbonée pouvant éventuellement contenir un hétéroatome.
- 25** 10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel le groupe chimique est choisi parmi les groupes hydrocarbonés, les hétérocycles azotés ou soufrés éventuellement substitués, les esters, les phosphates, les dialkylamino et les groupes associatifs comprenant au moins un atome d'azote.

11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel le groupe associatif comprenant au moins un atome d'azote est choisi parmi les formules (IV), (V) (VI), (VII) et (VIII) suivantes :

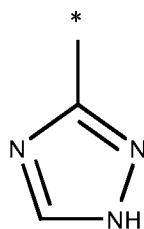


5



(VII)

10



(VIII)

15

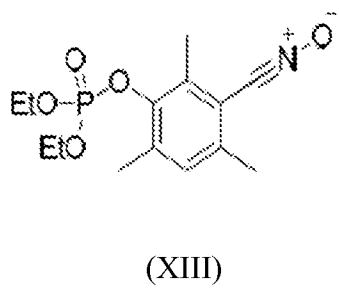
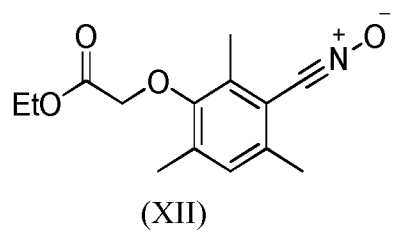
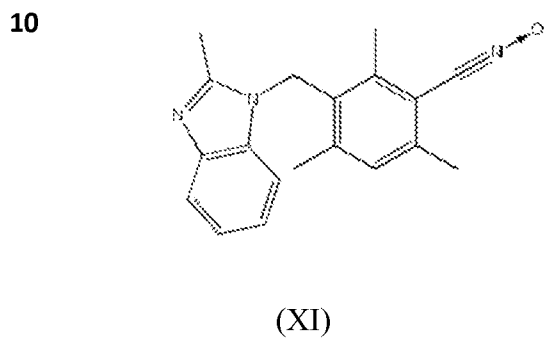
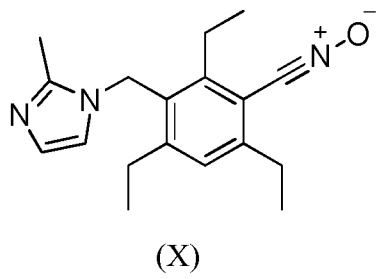
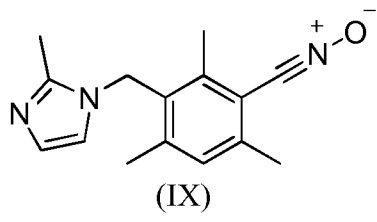
dans lesquelles:

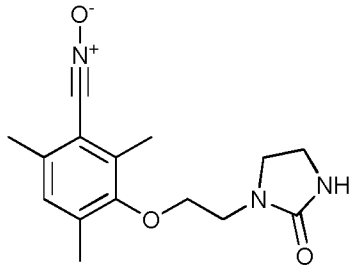
- R15 représente un groupe hydrocarboné pouvant éventuellement contenir des hétéroatomes,
- Q représente un atome d'oxygène ou de soufre ou NH, de préférence un atome d'oxygène,
- le symbole * représente un rattachement indirect au dipôle du composé 1,3 dipolaire.

20

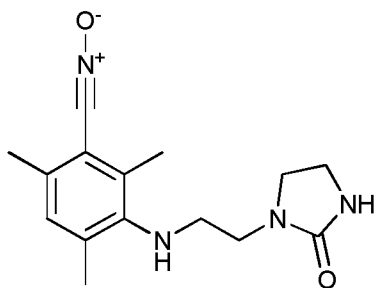
25

12. Procédé selon la revendication 10 et 11, dans lequel le composé 1,3-dipolaire est choisi parmi les composés répondant aux formules (IX), (X), (XI), (XII), (XIII), (XIV), (XV), (XVI), (XVII), (XVIII), (XIX) et leurs formes mésomères:



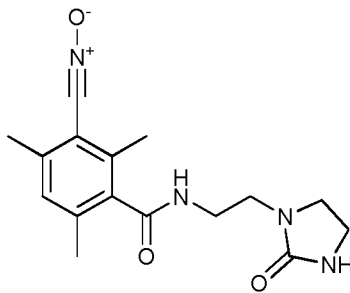


(XIV)

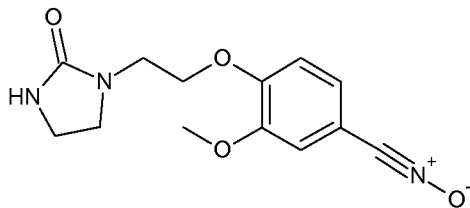


5

(XV)

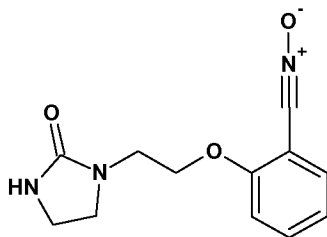


(XVI)



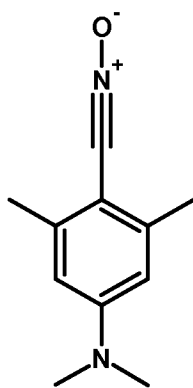
10

(XVII)



(XVIII)

5



10

(XIX)

13. Caoutchouc naturel modifié susceptible d'être obtenu selon le procédé défini à l'une quelconque des revendications 1 à 12.

14. Composition de caoutchouc à base :

- d'au moins un caoutchouc naturel modifié selon la revendication 13,
- d'au moins une charge renforçante, et
- d'au moins un système de réticulation.

15. Procédé de fabrication d'une composition selon la revendication 14, le procédé comprenant au moins les étapes suivantes:

- incorporer au caoutchouc naturel modifié, au moins une charge renforçante, en malaxant thermomécaniquement le tout, en une ou plusieurs fois, jusqu'à atteindre une température maximale allant de 130°C à 200°C, de préférence allant de 145°C à 185°C,
- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C,
- incorporer ensuite au moins un système de réticulation chimique,
- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 120°C,

- extruder ou calandrer la composition de caoutchouc ainsi obtenue.

16. Procédé de fabrication d'une composition selon la revendication 14, le procédé comprenant au moins les étapes suivantes:

- 5** - disposer d'au moins un caoutchouc naturel et époxyder ledit caoutchouc naturel pour obtenir un caoutchouc naturel époxydé, ou disposer d'un caoutchouc naturel préalablement époxydé,
- incorporer au caoutchouc naturel époxydé de l'étape précédente, au moins un composé 1,3-dipolaire ayant au moins un atome d'azote,
- 10** - incorporer subséquentement au moins une charge renforçante, tout en malaxant thermomécaniquement le tout, en une ou plusieurs fois, jusqu'à atteindre une température maximale allant de 130°C à 200°C, de préférence allant de 145°C à 185°C,
- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C,
- 15** - incorporer ensuite au moins un système de réticulation chimique,
- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 120°C,
- extruder ou calandrer la composition de caoutchouc ainsi obtenue.

20 17. Produit fini ou semi-fini en caoutchouc comprenant au moins une composition de caoutchouc définie selon la revendication 14 ou susceptible d'être obtenue par le procédé selon la revendication 15 ou 16.

18. Pneumatique comprenant au moins un produit semi-fini défini selon la revendication 17.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/050049

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08C19/22 B60C1/00
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08C B60C

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2014/018503 A1 (IWASE NAOKI [JP] ET AL) 16 January 2014 (2014-01-16) the whole document	1-18
A	US 2013/296493 A1 (YAMAMOTO TAKU [JP] ET AL) 7 November 2013 (2013-11-07) the whole document	1-18
A	WO 2015/059269 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 30 April 2015 (2015-04-30) the whole document	1-18
A	WO 2015/028620 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 5 March 2015 (2015-03-05) the whole document	1-18

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

Date of the actual completion of the international search
2 May 2017

Date of mailing of the international search report
15/05/2017

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

Authorized officer
Trauner, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2017/050049

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 2014018503	A1	16-01-2014	JP 5527253 B2	18-06-2014
			JP 2012177039 A	13-09-2012
			US 2014018503 A1	16-01-2014
			WO 2012114591 A1	30-08-2012

US 2013296493	A1	07-11-2013	CN 104271624 A	07-01-2015
			EP 2845869 A1	11-03-2015
			JP WO2013164912 A1	24-12-2015
			US 2013296493 A1	07-11-2013
			WO 2013164912 A1	07-11-2013

WO 2015059269	A1	30-04-2015	CN 105683165 A	15-06-2016
			EP 3060552 A1	31-08-2016
			FR 3012451 A1	01-05-2015
			JP 2016535744 A	17-11-2016
			US 2016251456 A1	01-09-2016
			WO 2015059269 A1	30-04-2015

WO 2015028620	A1	05-03-2015	EP 3039069 A1	06-07-2016
			FR 3010078 A1	06-03-2015
			WO 2015028620 A1	05-03-2015

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2017/050049

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 INV. C08C19/22 B60C1/00
 ADD.

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
 C08C B60C

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

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

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2014/018503 A1 (IWASE NAOKI [JP] ET AL) 16 janvier 2014 (2014-01-16) le document en entier -----	1-18
A	US 2013/296493 A1 (YAMAMOTO TAKU [JP] ET AL) 7 novembre 2013 (2013-11-07) le document en entier -----	1-18
A	WO 2015/059269 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 30 avril 2015 (2015-04-30) le document en entier -----	1-18
A	WO 2015/028620 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 5 mars 2015 (2015-03-05) le document en entier -----	1-18



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



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

2 mai 2017

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

15/05/2017

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

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

Fonctionnaire autorisé

Trauner, H

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2017/050049

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2014018503 A1	16-01-2014	JP 5527253 B2	18-06-2014
		JP 2012177039 A	13-09-2012
		US 2014018503 A1	16-01-2014
		WO 2012114591 A1	30-08-2012

US 2013296493 A1	07-11-2013	CN 104271624 A	07-01-2015
		EP 2845869 A1	11-03-2015
		JP WO2013164912 A1	24-12-2015
		US 2013296493 A1	07-11-2013
		WO 2013164912 A1	07-11-2013

WO 2015059269 A1	30-04-2015	CN 105683165 A	15-06-2016
		EP 3060552 A1	31-08-2016
		FR 3012451 A1	01-05-2015
		JP 2016535744 A	17-11-2016
		US 2016251456 A1	01-09-2016
		WO 2015059269 A1	30-04-2015

WO 2015028620 A1	05-03-2015	EP 3039069 A1	06-07-2016
		FR 3010078 A1	06-03-2015
		WO 2015028620 A1	05-03-2015
