

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
26 juin 2014 (26.06.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/095265 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08J 7/14 (2006.01) C08J 11/28 (2006.01)
C08J 11/16 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2013/074739

(22) Date de dépôt international :
26 novembre 2013 (26.11.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1262206 18 décembre 2012 (18.12.2012) FR

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

(72) Inventeur : LAUBRY, Philippe; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, DGD/PI - F35 - Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

(74) Mandataire : GANDON-PAIN, Sylvie; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, place des Carmes-Déchaux, DGD/PI - F35 - Ladoux, F-63040 CLERMONT-FERRAND Cedex 9 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

(54) Title : METHOD FOR THE SURFACE MODIFICATION OF CRUMB RUBBER

(54) Titre : PROCEDE DE MODIFICATION DE SURFACE DE POUDRETTE DE CAOUTCHOUC

(57) Abstract : The invention relates to a method for the surface modification of a crumb rubber, comprising the reaction of a hypohalous acid with the crumb rubber in order to form an intermediate crumb, and the reaction of the intermediate crumb with a mono-isocyanate compound bearing an optionally substituted hydrocarbon chain. The invention also relates to a modified crumb rubber that can be obtained using the method of the invention.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de modification de surface d'une poudrette de caoutchouc qui comprend la réaction d'un acide hypohalogéneux avec la poudrette de caoutchouc pour former une poudrette intermédiaire, et la réaction de la poudrette intermédiaire avec un composé monoisocyanate qui porte une chaîne hydrocarbonée éventuellement substituée. L'invention concerne aussi une poudrette de caoutchouc modifiée susceptible d'être obtenue par le procédé conforme à l'invention.



WO 2014/095265 A1

Procédé de modification de surface de poudrette de caoutchouc

La présente invention est relative à un procédé de modification chimique de poudrette de caoutchouc ainsi qu'à une poudrette de caoutchouc dont la surface est modifiée, en particulier par des fonctions carbamate et des fonctions silanol ou silane hydrolysable.

Les poudrettes de caoutchouc (en anglais « rubber crumbs ») sont généralement obtenues à partir du broyage de pneumatiques usagés. Elles se présentent généralement sous forme de granulés dont la taille est de quelques centaines de micron. Elles comprennent tous les constituants qui entrent dans une formulation d'une composition pour pneumatique, comme par exemple les élastomères diéniques, les charges renforçantes, les charges non renforçantes, les plastifiants, les additifs de vulcanisation, les agents de protection. Les poudrettes de caoutchouc comprennent aussi les produits formés par les réactions que subissent ces constituants au cours des différentes étapes de fabrication de la composition du pneumatique, notamment au cours de l'étape de vulcanisation, et au cours de la vie du pneumatique. Il s'ensuit que les poudrettes de caoutchouc sont non seulement des matériaux de composition très complexe, mais aussi des matériaux insolubles et infusibles.

Les poudrettes de caoutchouc peuvent être utilisées comme matériaux de remplissage par exemple dans des biens d'équipement, comme les revêtements de sols pour les routes ou les aires de jeu, ou dans des compositions pour pneumatique. Cependant l'introduction d'une poudrette de caoutchouc dans un article peut affecter la qualité de l'article, notamment ses propriétés mécaniques. C'est pourquoi la modification de surface de poudrette de caoutchouc s'avère généralement nécessaire.

La nature complexe, insoluble et infusible de la poudrette de caoutchouc rend difficile la modification de surface d'un tel matériau. D'une part la nature insoluble et infusible réduit l'accessibilité des réactifs aux sites actifs de la poudrette de caoutchouc. D'autre part la complexité de la composition de la poudrette de caoutchouc réduit la probabilité d'une réaction entre les réactifs et ces sites en raison d'une désactivation possible des réactifs par certains constituants de la poudrette de caoutchouc. C'est pourquoi la modification de surface de poudrette de caoutchouc requiert généralement des temps de réaction de l'ordre du jour, des températures de réaction au-delà de 100°C ou des stœchiométries importantes, comme c'est le cas dans les procédés décrits dans les demandes US 2004/0030053, JP 2011-148894 ou dans le « Technical Meeting of the Rubber Division of the American Chemical Society, Cleveland, Ohio, October 16-18, 2007, Paper #107 ». Dans la demande américaine, la poudrette de caoutchouc, éventuellement traitée au préalable par des décharges de corona, est modifiée par trempage dans une solution d'un agent de couplage silane, préférentiellement de type polysulfure ou mercaptan. Dans la demande japonaise, le procédé consiste à faire réagir un monomère polymérisable par voie radicalaire contenant une fonction alcoxysilane, avec une poudrette de caoutchouc qui a réagi au préalable avec un radical

nitroxyde à des températures d'au moins 160°C. Dans le compte-rendu de la conférence, la poudrette de caoutchouc est modifiée par hydrosilylation avec le trichlorosilane en présence de catalyseur de Karstedt, le temps de réaction étant d'un jour.

5 L'extrapolation à grande échelle pour mettre en œuvre de telles conditions opératoires peut se heurter à des difficultés techniques et financières. Un procédé qui serait plus simple à mettre en œuvre et plus économique serait d'un grand intérêt industriel pour la fabrication de poudrette de caoutchouc modifiée.

10 Les Demanderesses ont découvert un procédé de modification de surface de poudrette de caoutchouc qui est simple, économique et facilement extrapolable à grande échelle.

L'invention concerne donc un procédé de modification de surface d'une poudrette de caoutchouc qui comprend la réaction d'un acide hypohalogéneux avec la poudrette de caoutchouc pour former
15 une poudrette intermédiaire, et la réaction de la poudrette intermédiaire avec un composé monoisocyanate qui porte une chaîne hydrocarbonée éventuellement substituée.

Les Demanderesses ont également découvert une poudrette de caoutchouc modifiée qui peut être fabriquée selon le procédé conforme à l'invention et qui peut être utilisée dans une composition polymère pour améliorer sa résistance à la déchirure et à la fatigue.
20

L'invention concerne également une poudrette de caoutchouc modifiée qui peut être fabriquée selon le procédé conforme à l'invention, ainsi que son utilisation dans une composition comprenant un polymère diénique, en particulier un élastomère diénique.
25

L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière de la description et des exemples de réalisation qui suivent.

I- DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

30 Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des % en masse.

Par l'expression «composition à base de» il faut entendre une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction in situ des différents constituants de base utilisés, certains de ces
35 constituants pouvant réagir et/ou étant destinés à réagir entre eux, au moins partiellement, lors des différentes phases de fabrication de la composition, ou lors de la cuisson ultérieure, modifiant la composition telle qu'elle est préparée au départ. Ainsi les compositions telles que mises en œuvre pour l'invention peuvent être différentes à l'état non réticulé et à l'état réticulé.

D'autre part, 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).

5

I-1. Poudrette de caoutchouc :

Les poudrettes de caoutchouc utiles pour le besoin de l'invention (en anglais « rubber crumbs ») sont des granulés. De préférence les poudrettes de caoutchouc sont des microparticules. La poudrette de caoutchouc est constituée d'une composition de caoutchouc à base d'un élastomère diénique réticulé et d'une charge.

Par « microparticules » on entend des particules qui présentent une taille, à savoir leur diamètre dans le cas de particules sphériques ou leur plus grande dimension dans le cas de particules anisométriques, de quelques centaines de micron.

La taille des particules peut être mesurée simplement par un tamisage mécanique qui consiste à mesurer le poids de matière qui passe au travers des mailles calibrées d'une toile de tamis. Les tamis sont superposés par maille décroissante et on mesure le poids de matière retenue (appelé le refus) sur chaque tamis. On en déduit le pourcentage de refus pour chaque diamètre de maille par rapport au poids total de produit et on peut alors tracer un histogramme de la distribution granulométrique.

Selon un mode de réalisation tout particulièrement préférentiel, la poudrette de caoutchouc présente un refus massique déterminé selon la norme ASTM D5644 qui est inférieur à 20% (de son poids) sur un tamis de 50 Mesh (300 μm). Ce refus est préférentiellement inférieur à 18% massique, plus préférentiellement inférieur à 16%.

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

L'élastomère diénique est choisi préférentiellement dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes y compris le caoutchouc naturel, les copolymères de butadiène et les copolymères d'isoprène.

Les liaisons carbonées insaturées constituent les sites actifs de la poudrette de caoutchouc dans le procédé de modification conforme à l'invention. Plus leur concentration dans la poudrette de caoutchouc, en particulier à sa surface, est élevée, plus la probabilité de modifier sa surface est

élevée et plus le taux de modification de sa surface augmente. La concentration de liaisons carbonées insaturées dans la poudrette de caoutchouc peut être ajustée à partir d'un paramètre qui est le taux d'élastomère diénique réticulé dans la poudrette de caoutchouc, ou bien à partir d'un autre paramètre qui est le taux molaire de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) présents dans l'élastomère diénique avant qu'il ne soit réticulé. Cette concentration peut être également réglée en jouant sur ces deux paramètres à la fois.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, l'élastomère diénique réticulé résulte de la réticulation d'un élastomère diénique fortement insaturé qui présente un taux molaire de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) supérieur à 50% de l'ensemble des motifs de l'élastomère diénique. L'élastomère diénique fortement insaturé est choisi préférentiellement dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes y compris le caoutchouc naturel, les copolymères de butadiène et les copolymères d'isoprène.

Selon un autre mode de réalisation préférentiel de l'invention qui peut être combiné au mode de réalisation préférentiel précédent, le taux d'élastomère diénique réticulé, en particulier vulcanisé, dans la poudrette de caoutchouc est au moins de 30% en masse du poids de la poudrette de caoutchouc, préférentiellement au moins de 40% en masse du poids de la poudrette de caoutchouc, plus préférentiellement au moins de 50% en masse du poids de la poudrette de caoutchouc. Ce pourcentage d'élastomère diénique réticulé est déterminé selon la norme ASTM E1131.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, la poudrette de caoutchouc contient entre 5 et 200 parties de charge pour cent parties d'élastomère diénique, pce, plus préférentiellement entre 30 et 160 pce.

Par charge, on entend ici tout type de charge, qu'elle soit renforçante (typiquement à particules nanométriques, et préférentiellement de taille moyenne en poids inférieure à 500 nm, notamment entre 20 et 200 nm) ou qu'elle soit non-renforçante ou inerte (typiquement à particules micrométriques, et préférentiellement de taille moyenne en poids supérieure à 1 µm, par exemple entre 2 et 200 µm). La taille moyenne en poids des particules nanométriques est mesurée de manière bien connue de l'homme du métier (à titre d'exemple, selon la demande WO2009/083160 paragraphe I.1). La taille moyenne en poids des particules micrométriques peut être déterminée par tamisage mécanique.

A titre d'exemples de charges connues comme renforçantes par l'homme du métier, on citera notamment du noir de carbone ou une charge inorganique renforçante telle que la silice ou l'alumine en présence d'un agent de couplage, ou leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, la poudrette de caoutchouc comprend à titre de charge une charge renforçante, préférentiellement un noir de carbone ou un mélange de noirs de carbone.

- 5 Le taux de charge renforçante dans la poudrette de caoutchouc est préférentiellement compris entre 30 et 160 pce.

- Le noir de carbone ou le mélange de noirs de carbone représente préférentiellement plus de 50%, plus préférentiellement plus de 80%, encore plus préférentiellement plus de 90% en masse du poids de la charge renforçante de la poudrette de caoutchouc. Selon un mode de réalisation
10 davantage préférentiel, la charge renforçante est constituée d'un noir de carbone ou d'un mélange de noirs de carbone.

- Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs du type HAF, ISAF, SAF, FF, FEF, GPF et SRF conventionnellement utilisés dans les compositions de caoutchouc
15 pour pneumatiques (noirs dits de grade pneumatique).

- La poudrette de caoutchouc peut contenir tous les autres additifs usuels qui entrent dans une composition de caoutchouc, notamment pour pneumatique. Parmi ces additifs usuels on peut citer
20 les plastifiants liquides ou solides, les charges non renforçantes telles que la craie, le kaolin, les agents de protection, les agents de vulcanisation. Ces additifs peuvent se trouver dans la poudrette de caoutchouc aussi sous la forme de résidu ou de dérivé, puisqu'ils ont pu réagir au cours des étapes de fabrication de la composition ou du pneumatique à partir desquels la poudrette de caoutchouc est issue.

- 25 Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, la poudrette de caoutchouc provient du recyclage de pneumatique, notamment usagé qui est généralement déchiqueté après élimination des parties métalliques du pneumatique.

- 30 La poudrette de caoutchouc peut contenir une quelconque ou plus préférentiellement l'ensemble des caractéristiques mentionnées dans les modes de réalisation préférentiels de l'invention.

I-2. Procédé de modification de surface de la poudrette de caoutchouc :

- La réaction de la poudrette de caoutchouc avec un acide hypohalogéneux se fait
35 préférentiellement par la mise en contact de la poudrette de caoutchouc avec une solution d'un acide hypohalogéneux dans un solvant organique. L'acide hypohalogéneux peut être formé au préalable par réaction d'un composé N-halogénoamide, tel qu'un acide trihalogénoisocyanurique, et d'eau, typiquement à température ambiante. Ce mode de réalisation est avantageux, car il permet de synthétiser in-situ l'acide hypohalogéneux et de l'utiliser dans la réaction avec la
40 poudrette de caoutchouc sans avoir à l'isoler de son milieu de formation. Il s'ensuit que la

- poudrette de caoutchouc est alors mise en contact direct avec une solution d'un composé N-halogénoamide dans le solvant organique en présence d'eau. On préfère un solvant organique qui solubilise non seulement le composé N-halogénoamide, mais aussi qui présente une certaine miscibilité avec l'eau, ce qui permet de former in-situ l'acide hypohalogéneux dans un milieu
- 5 monophasique constitué par le solvant organique, l'eau et le composé N-halogénoamide. L'homme du métier sait choisir la nature des solvants et leur proportion en fonction de leur polarité pour obtenir un milieu monophasique. Une cétone comme l'acétone est tout à fait appropriée comme solvant organique dans ce procédé.
- 10 En fonction du taux souhaité de modification de surface de la poudrette de caoutchouc, on ajuste la quantité d'acide hypohalogéneux ou le cas échéant de composé N-halogénoamide. Elle est typiquement exprimée en équivalent molaire d'halogène pour 100 g de poudrette de caoutchouc. Par exemple à une mole d'acide hypohalogéneux correspond 1 équivalent halogène, à une mole d'acide trihalogénoisocyanurique correspond 3 équivalents halogène.
- 15 Plus la valeur en équivalent molaire d'halogène pour 100 g de poudrette de caoutchouc est élevée, plus la surface de la poudrette intermédiaire sera riche en fonction hydroxyle, plus le taux de modification de surface de la poudrette de caoutchouc en fonction carbamate pourra être élevé. Préférentiellement on utilise entre 0.01 et 0.2 équivalent molaire d'halogène pour 100 g de
- 20 poudrette de caoutchouc, ce qui revient à un taux d'acide hypohalogéneux compris entre 0.01 et 0.2 mole pour 100 g de poudrette de caoutchouc.
- On ajuste aussi la concentration de la solution d'acide hypohalogéneux ou le cas échéant du composé N-halogénoamide selon la teneur utilisée en équivalent molaire d'halogène pour 100 g de
- 25 poudrette de caoutchouc. De préférence cette concentration est choisie de façon à ce que la poudrette de caoutchouc soit immergée dans la solution d'acide hypohalogéneux ou le cas échéant du composé N-halogénoamide. Elle est préférentiellement comprise entre 0.5 et 5.0 % en masse de solution.
- 30 L'acide hypohalogéneux (HOX où X est halogène) est préférentiellement l'acide hypochloreux. Le composé N-halogénoamide est préférentiellement un acide trihalogénoisocyanurique, plus préférentiellement l'acide trichloroisocyanurique. A la place de l'acide trihalogénoisocyanurique, on peut utiliser un sel d'acide dihalogénoisocyanurique, en particulier le sel de sodium de l'acide dichloroisocyanurique.
- 35 La mise en contact de la poudrette de caoutchouc avec l'acide hypohalogéneux ou le composé N-halogénoamide est préférentiellement faite à température ambiante, en raison de l'exothermie de la réaction entre la poudrette de caoutchouc et l'acide hypohalogéneux, le cas échéant généré in situ. La réaction entre la poudrette de caoutchouc et l'acide hypohalogéneux se poursuit

généralement sous agitation sous la seule élévation de température générée par l'exothermie réactionnelle. Le temps de réaction est généralement de quelques heures.

- La poudrette intermédiaire qui est le produit de réaction entre la poudrette de caoutchouc et l'acide hypohalogéneux peut être récupérée par filtration du milieu réactionnel. La poudrette intermédiaire écartée du milieu réactionnel est ensuite préférentiellement lavée. Le lavage est généralement réalisé avec une solution monophasique qui contient un solvant organique et de l'eau. L'utilisation d'une telle solution monophasique permet de bien mouiller la poudrette intermédiaire et rend plus efficace l'opération de lavage qui consiste à éliminer les traces d'acide hypohalogéneux ou le cas échéant les traces d'acide isocyanurique dans le cas où on forme in-situ l'acide hypohalogéneux à partir d'un acide trihalogénoisocyanurique et d'eau. Ces opérations de lavage avec cette solution monophasique sont généralement répétées pour améliorer leur efficacité. Elles sont préférentiellement suivies d'un autre lavage avec le seul solvant organique afin de minimiser les traces d'eau sur la poudrette intermédiaire. Pour faciliter le séchage qui va éventuellement suivre, on choisit préférentiellement un solvant organique de point d'ébullition relativement bas qui pourra être éliminé facilement sous pression réduite. On peut citer comme solvant organique approprié pour ces opérations de lavage l'acétone. Toutes les opérations de lavage sont préférentiellement effectuées à température ambiante.
- De préférence, on procède au séchage de la poudrette intermédiaire ainsi lavée pour éliminer in fine les traces de solvant organique et surtout les traces d'eau. La fonction isocyanate étant très réactive avec l'eau, des traces d'eau sur la poudrette intermédiaire auraient pour conséquence de diminuer le rendement de la réaction entre la poudrette intermédiaire et le composé monoisocyanate. Cette opération de séchage permet par conséquent d'augmenter le rendement du procédé de modification de surface de la poudrette de caoutchouc. Le séchage est généralement conduit sous vide, notamment sous pression réduite à une température inférieure à 100°C.

- La poudrette intermédiaire se différencie de la poudrette de caoutchouc en ce que sa surface est modifiée par des fonctions hydroxyles qui sont réactives vis-à-vis d'un composé monoisocyanate.

- La deuxième étape réactionnelle du procédé consiste à mettre en réaction la poudrette intermédiaire avec le composé monoisocyanate.
- Le composé monoisocyanate porte une chaîne hydrocarbonée éventuellement substituée. La chaîne hydrocarbonée est de préférence une chaîne aliphatique. Lorsqu'elle est substituée, elle est substituée de préférence par au moins un groupement qui contient au moins un hétéroatome choisi parmi l'oxygène, l'azote, le soufre, l'halogène et le silicium.

Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel de l'invention qui est combinable avec les autres modes de réalisation, notamment préférentiels, de l'invention, le composé monoisocyanate porte une chaîne hydrocarbonée substituée par une fonction silane hydrolysable.

- 5 On entend par fonction silane hydrolysable un groupement silyle qui porte au moins un groupement hydrolysable

Cette fonction silane hydrolysable est choisie préférentiellement dans le groupe constitué par les fonctions alcoxysilane et acétoxysilane. Plus préférentiellement, la fonction silane hydrolysable est
10 une fonction alcoxysilane. A titre de composés monoisocyanates qui conviennent, on peut citer le 3-isocyanatopropyltriéthoxysilane ou le 3-isocyanatopropyltriméthoxysilane. Le composé monoisocyanate est préférentiellement le 3-isocyanatopropyltriéthoxysilane, notamment en raison de sa disponibilité commerciale.

15 En fonction du taux de modification souhaité de la surface de la poudrette de caoutchouc en fonction carbamate, on ajuste la quantité de composé monoisocyanate à mettre en réaction. Le nombre de moles de composé monoisocyanate peut être au moins égal, de préférence égal, au nombre de moles d'acide hypohalogéneux utilisé dans l'étape de modification précédente. Cependant le nombre de moles de composé monoisocyanate peut être aussi inférieur au nombre
20 de moles d'acide hypohalogéneux, auquel cas la surface de la poudrette résultante comportera non seulement des fonctions carbamate, mais aussi des fonctions hydroxyles. Le composé monoisocyanate est utilisé préférentiellement selon une stœchiométrie comprise entre 0.8 mole et 1.2 mole par mole d'acide hypohalogéneux, plus préférentiellement entre 0.9 mole et 1.1 mole d'acide hypohalogéneux. Encore plus préférentiellement cette stœchiométrie est de 1 mole par
25 mole d'acide hypohalogéneux.

La réaction entre le composé monoisocyanate et la poudrette intermédiaire est conduite préférentiellement en présence d'un solvant organique, à température ambiante et sous agitation. L'immersion de la poudrette intermédiaire dans un solvant organique permet d'obtenir un meilleur
30 contact entre la poudrette intermédiaire et le composé monoisocyanate.

Selon un mode de réalisation de l'invention préférentiel, la réaction entre le composé monoisocyanate et la poudrette intermédiaire est conduite dans des conditions anhydres, par exemple en utilisant des solvants dont la teneur en eau est minimisée, une poudrette intermédiaire
35 séchée, du matériel également séché. Les conditions anhydres permettent d'éviter une consommation de la fonction isocyanate avec de l'eau présente dans le milieu réactionnel, ce qui aurait pour conséquence de diminuer le taux de modification de surface de la poudrette de caoutchouc en fonction carbamate.

Le solvant organique est typiquement choisi dans le groupe constitué par les cétones et les esters qui solubilisent le composé monoisocyanate et qui sont inertes chimiquement avec la fonction isocyanate. Généralement on met en solution le composé monoisocyanate dans ce solvant organique et on met en contact la poudrette intermédiaire avec cette solution.

5

On ajuste la concentration de la solution organique en composé monoisocyanate selon le taux visé de modification de surface de la poudrette de caoutchouc, selon la solubilité du composé monoisocyanate dans le solvant organique et selon la quantité de poudrette intermédiaire. En effet cette concentration est choisie typiquement de façon à ce que la poudrette intermédiaire soit immergée dans la solution. Elle est préférentiellement comprise entre 0.5 et 5.0 % en masse de solution.

Après quelques heures de réaction, la poudrette modifiée qui résulte de la modification de surface de la poudrette intermédiaire par le composé monoisocyanate est typiquement écartée du milieu réactionnel, par exemple par filtration et est généralement lavée avec un solvant organique de point d'ébullition relativement bas qui pourra être éliminé facilement sous pression réduite. On peut citer comme solvant organique approprié pour ces opérations de lavage l'acétone. La poudrette modifiée selon le procédé conforme à l'invention est généralement séchée, notamment sous pression réduite, avant d'être utilisée.

20

I-3. Poudrette modifiée conforme à l'invention :

La poudrette modifiée conforme à l'invention peut être préparée par le procédé conforme à l'invention. La poudrette modifiée conforme à l'invention se différencie de la poudrette de caoutchouc et de la poudrette intermédiaire en ce que sa surface est modifiée par des fonctions carbamate.

25

De préférence la poudrette modifiée est préparée selon le mode de réalisation particulier de l'invention où le composé monoisocyanate porte une chaîne hydrocarbonée substituée par une fonction silane hydrolysable.

30

Plus préférentiellement, la poudrette modifiée est préparée selon le mode de réalisation particulier de l'invention où la chaîne hydrocarbonée du composé monoisocyanate est substituée par une fonction acétoxysilane ou une fonction alcoxysilane, notamment le 3-isocyanatopropyltriméthoxysilane ou préférentiellement le 3-isocyanatopropyltriéthoxysilane.

35

La poudrette modifiée préparée par ces modes de réalisation particuliers de l'invention se différencie de la poudrette de caoutchouc et de la poudrette intermédiaire en ce que sa surface est modifiée par des fonctions carbamate et des fonctions silanol ou silane hydrolysable, notamment alcoxysilane ou acétoxysilane.

40

La présence des fonctions carbamate résulte de la réaction entre les fonctions hydroxyles de la poudrette intermédiaire et la fonction isocyanate du composé monoisocyanate. La fonction silanol peut résulter de l'hydrolyse des fonctions silane hydrolysable par exemple au contact de l'humidité qui peut être présente au cours du procédé de modification, notamment au cours des étapes de lavage de la poudrette modifiée.

- Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, la poudrette modifiée conforme à l'invention présente, en sus des caractéristiques précédentes, au moins une quelconque, plus préférentiellement l'ensemble des caractéristiques suivantes :
- un refus massique inférieur à 20% (de son poids), préférentiellement inférieur à 18%, plus préférentiellement inférieur à 16% sur tamis de 50 Mesh (selon la norme ASTM D5644),
 - une teneur en élastomère diénique réticulé qui est au moins de 30%, préférentiellement au moins de 40%, plus préférentiellement au moins de 50% en masse de son poids (selon la norme ASTM E1131),
 - un taux de charge compris entre 5 et 200 pce, préférentiellement entre 30 et 160 pce, la charge pouvant comprendre une charge renforçante,
 - un taux de charge renforçante entre 30 et 160 pce, laquelle charge renforçante comprend un ou plusieurs noirs de carbone présents selon une fraction massique supérieure à 50%, préférentiellement à 80%, plus préférentiellement à 90% de la charge renforçante ou encore plus préférentiellement selon une fraction massique de 100% de la charge renforçante,
 - l'élastomère diénique réticulé qui la compose résulte de la réticulation d'un élastomère choisi préférentiellement dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes y compris le caoutchouc naturel, les copolymères de butadiène et les copolymères d'isoprène,
 - l'élastomère diénique réticulé qui la compose résulte de la réticulation d'un élastomère présentant un taux molaire de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) supérieur à 50% de l'ensemble des motifs de l'élastomère.

I-4. Utilisation de la poudrette modifiée conforme à l'invention :

On peut utiliser la poudrette modifiée conforme à l'invention dans une composition comprenant un polymère, notamment un polymère diénique. Le taux de poudrette modifiée dans la composition varie selon l'application visée de la composition. La composition peut contenir de 2 à 10% en masse de poudrette modifiée.

De préférence, la poudrette utilisée est celle conforme à l'invention selon le mode de réalisation particulier dans lequel le composé monoisocyanate porte une chaîne hydrocarbonée substituée par une fonction silane hydrolysable.

De manière préférentielle, la poudrette utilisée est celle conforme à l'invention selon le mode de réalisation particulier dans lequel la chaîne hydrocarbonée du composé monoisocyanate est substituée par une fonction acétoxysilane ou une fonction alcoxysilane.

De manière encore plus préférentielle, la poudrette utilisée est celle conforme à l'invention selon le mode de réalisation dans lequel le composé monoisocyanate est le 3-isocyanatopropyltriméthoxysilane ou préférentiellement le 3-isocyanatopropyltriéthoxysilane.

5

Avantageusement la composition dans laquelle est utilisée la poudrette modifiée conforme à l'invention comprend en outre une charge, préférentiellement une charge renforçante telle qu'un noir de carbone, une silice ou une alumine.

10 La quantité de charge varie selon l'usage destiné de la composition. Elle peut varier dans un domaine allant de 10 à 160 parties pour cent parties de polymère diénique, plus préférentiellement de 40 à 150 parties pour cent parties de polymère diénique.

15 Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel de l'invention, la poudrette modifiée conforme à l'invention est utilisée dans une composition qui comprend un polymère diénique, une charge inorganique renforçante et un agent de couplage.

20 La charge inorganique renforçante utilisée en conjonction avec la poudrette modifiée conforme à l'invention dans une composition est une charge minérale capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un agent de couplage intermédiaire, une composition à base d'une matrice polymère, notamment une composition de caoutchouc destinée à la fabrication de bandages pneumatiques. Une telle charge se caractérise généralement, de manière connue, par la présence de groupes hydroxyle ($-OH$) à sa surface. Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceuse, préférentiellement la silice (SiO_2). La silice
25 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 $450\text{ m}^2/\text{g}$, de préférence de 30 à $400\text{ m}^2/\text{g}$, notamment entre 60 et $300\text{ m}^2/\text{g}$.

30 La quantité de charge inorganique renforçante varie selon l'usage destiné de la composition. Typiquement elle varie dans un domaine allant de 10 à 160 parties pour cent parties de polymère diénique, plus préférentiellement de 40 à 150 parties pour cent parties de polymère diénique.

35 L'agent de couplage utilisé en conjonction avec la poudrette conforme à l'invention dans une composition est choisi parmi les agents de couplage bien connus de l'homme du métier et décrits dans un très grand nombre de documents. Il permet d'assurer une liaison chimique entre la charge inorganique renforçante et le polymère diénique. On peut utiliser en particulier des organosilanes ou des polyorganosiloxanes au moins bifonctionnels.

40 A titre d'exemples d'organosilanes, on peut citer les polysulfures de bis-(alkoxyl(C1-C4)silyl-alkyl(C1-C4)), comme par exemple les polysulfures de bis(3-triméthoxysilylpropyl) ou de bis(3-

triéthoxysilylpropyl), notamment 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 comme exemples d'agents de couplage avantageux les polysulfures de bis-(monoalkoxyl(C1-C4)-dialkyl(C1-C4)silylpropyl), plus particulièrement le tétrasulfure ou disulfure de bis-monoéthoxy-diméthylsilylpropyl. A titre d'exemples d'agents de couplage autres que les alkoxysilanes polysulfurés précités, on citera notamment des polyorganosiloxanes bifonctionnels ou encore des polysulfures d'hydroxysilane.

L'agent de couplage est utilisé typiquement dans une quantité allant de 0,5% à 15% en masse du poids de charge inorganique.

Le polymère diénique de la composition dans laquelle est utilisée la poudrette modifiée conforme à l'invention est préférentiellement un élastomère diénique, en particulier choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes y compris le caoutchouc naturel, les copolymères de butadiène et les copolymères d'isoprène.

Bien entendu, la composition dans laquelle est introduite la poudrette modifiée conforme à l'invention peut comprendre en outre des plastifiants, des pigments, des agents de protection, des résines renforçantes, un système de réticulation, préférentiellement de vulcanisation.

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

II. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

II-1. Modification de surface de poudrette de caoutchouc :

La poudrette de caoutchouc est une poudrette commercialisée par Rubber Resources sous la dénomination « Rubber Powder Ecorr RNM60 », le pourcentage massique de refus déterminé selon la norme ASTM D5644 étant le suivant :

- 50 Mesh (0.300 mm) <16%
- 60 Mesh (0.250 mm) <45%
- 100 Mesh (0.150 mm) <75%
- 140 Mesh (0.106 mm) <90%
- 200 Mesh (0.075 mm) <98.

La partie polymère représente environ 54% en masse du poids de la poudrette de caoutchouc, le noir de carbone environ 29% en masse de la poudrette de caoutchouc. Le taux d'extrait acétonique et le taux de cendre de la poudrette de caoutchouc déterminés par la norme ASTM D297-18 sont respectivement inférieurs à 13% et 11% en masse du poids de la poudrette de caoutchouc.

Le 3-isocyanatopropyltriéthoxysilane (ITESI) de pureté 95% est commercialisé par la société Sigma Aldrich sous la référence 413364. L'acide trichloroisocyanurique (TIC) de pureté 97% est commercialisé par la société Sigma Aldrich sous la référence 176125.

5 Synthèse de la poudrette intermédiaire :

A température ambiante, on introduit 100 g de poudrette de caoutchouc dans un réacteur en verre de 1L dans lequel on verse 310 g d'une solution de TIC à 1% dans un mélange contenant 80% en volume d'acétone et 20% en volume d'eau. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation pendant 2 heures à température ambiante. On filtre le milieu réactionnel sur verre fritté, on récupère la poudrette, on lave la poudrette avec 200 mL d'un mélange contenant 50% en volume d'acétone et 50% en volume d'eau, on répète ce lavage 2 fois, puis on lave la poudrette avec 200 mL d'acétone. La poudrette récupérée par filtration est séchée sous pression réduite (150 mmHg) en étuve à 50°C jusqu'à masse constante. On récupère 96 g de poudrette intermédiaire séchée.

15

Synthèse de la poudrette modifiée :

A température ambiante, on verse 360 mL d'acétate d'éthyle dans un réacteur en verre de 1L qui contient 96 g de poudrette intermédiaire séchée, de façon à bien immerger la poudrette. On ajoute ensuite 10 mL de ITESI. On laisse le milieu réactionnel sous agitation à température ambiante pendant 16 h. Le milieu réactionnel est filtré sur un büchner, la poudrette récupérée et lavée par 2 fois avec 400 mL d'acétone. La poudrette récupérée par filtration est séchée sous pression réduite (150 mmHg) en étuve à 50°C jusqu'à masse constante. On récupère 92 g de poudrette modifiée conforme à l'invention.

25 Le procédé conforme à l'invention permet d'obtenir presque quantitativement une poudrette modifiée. Ce résultat est obtenu à partir d'un procédé simple par la nature des étapes et des réactifs.

II-2. Préparation des compositions de caoutchouc :

30 On procède pour la fabrication des compositions de la manière suivante : on introduit dans un mélangeur interne (taux de remplissage final : environ 70% en volume), dont la température initiale de cuve est d'environ 60°C, successivement l'élastomère, la poudrette, la silice, le noir de carbone, l'agent de couplage, le plastifiant ainsi que les divers autres ingrédients à l'exception du système de vulcanisation. On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape, qui dure au total 5 min, jusqu'à atteindre une température maximale de « tombée » de 165°C.

40 On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on incorpore du soufre et un accélérateur type sulfénamide sur un mélangeur (homo-finiisseur) à 23°C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant un temps approprié (par exemple entre 5 et 12 min).

Les formulations (en parties pour cent parties d'élastomère, pce) des compositions A, B, C sont décrites dans le tableau I.

5

Tableau I

	A	B	C
SBR (1)	100	100	100
Noir de carbone (2)	25	22.1	22.1
Poudrette (3)		10	
Poudrette modifiée (4)			10
Silice (5)	56	56	56
Système de protection (6)	3.5	3.5	3.5
Huile (7)	25	23.8	23.8
Agent de couplage (8)	3.6	3.6	3.6
Système de vulcanisation (9)	6.4	6.4	6.4

(1) SBR émulsion 1500

(2) N234

(3) Poudrette « Rubber Powder Ecorr RNM60 »

10 (4) Poudrette modifiée selon l'exemple

(5) Silice « Zeosil 160 » de la société Rhodia

(6) N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine, de la société Flexsys et cire anti-ozonante

(7) Huile MES

15 (8) TESPT Si69

(9) ZnO, acide stéarique, soufre, N-cylohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide (« Santocure CBS » de la société Flexsys) et diphénylguanidine (« Perkacit » DPG de la société Flexsys).

20 Les compositions A, B et C sont des compositions de caoutchouc comprenant un SBR comme élastomère diénique, un agent de couplage, le TESPT et une charge renforçante constituée d'une silice comme charge inorganique renforçante et d'un noir de carbone. Elles se différencient en ce que :

- la composition A ne contient pas de poudrette de caoutchouc ;
- la composition B contient une poudrette de caoutchouc non modifiée ;
- 25 - la composition C contient une poudrette modifiée conforme à l'invention.

Le taux total de noir de carbone et celui du plastifiant sont identiques dans les 3 compositions (à savoir 25 pce), puisque respectivement 2.9 pce de noir de carbone et 1.2 pce de plastifiant sont apportés avec la poudrette dans le cas des compositions B et C.

30

Ces compositions sont vulcanisées et leurs propriétés à l'état cuit sont présentées dans le tableau II.

La dureté Shore est mesurée selon la norme DIN 53505.

5

La contrainte à la rupture (MPa), l'allongement à la rupture (%) et l'énergie à la rupture (J) à 23°C sont mesurés par des essais de traction selon la norme française NF T 46-002 de septembre 1988. Toutes ces mesures de traction sont effectuées dans les conditions normales de température ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) et d'hygrométrie ($50 \pm 5\%$ d'humidité relative), selon la norme française NF T 40-101 (décembre 1979). Sont également mesurés en seconde élongation (i.e. après un cycle d'accommodation) les modules sécants dits « nominaux » (ou contraintes apparentes, en MPa) à 10% et 100% d'allongement (respectivement MA10 et MA100).

10

La contrainte à la rupture (MPa), l'allongement à la rupture (%) et l'énergie à la rupture (J) à 100°C sont mesurés de manière identique si ce n'est à une température de 100°C.

15

Les propriétés dynamiques sont mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib VA4000), selon la norme ASTM D 5992-96. On enregistre la réponse d'un échantillon de composition vulcanisée (éprouvette cylindrique de 2 mm d'épaisseur et de 100 mm² de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10Hz, lors d'un balayage en déformation. On enregistre la valeur de $\tan\delta$ observée à 23°C à 10% de déformation.

20

La résistance à la fatigue est mesurée à déformation imposée sur une éprouvette soumise à un allongement de 90% jusqu'à rupture de l'éprouvette à l'aide d'un appareil Monsanto MFTR selon la norme AFNOR T 46-021

25

La résistance à la déchirabilité est mesurée à 23°C sur une éprouvette étirée à 500 mm/min pour provoquer la rupture de l'éprouvette. On détermine la force (N/mm) à exercer pour obtenir la rupture et on mesure l'allongement à la rupture (en %). Le test est réalisé sur une éprouvette de dimension 10 mm x 145 mm x 2.5 mm comportant 3 entailles au centre de sa longueur sur une profondeur de 3 mm.

30

Un indice supérieur à 100 indique une valeur supérieure à la valeur de la composition A prise comme témoin.

35

La poudrette modifiée conforme à l'invention permet d'améliorer significativement la résistance à la fatigue de la composition. En effet avec l'introduction d'une poudrette modifiée conforme à l'invention, la composition voit son indice de résistance à la fatigue augmenter de 30% contre seulement 19% avec l'introduction d'une poudrette non modifiée. La résistance à la déchirabilité

de la composition est également fortement améliorée avec l'introduction de la poudrette modifiée conforme à l'invention. Un tel gain n'est pas observé avec une poudrette non modifiée.

Tableau II

	A	B	C
Dureté Shore	100	100	101
MA10	100	101	109
MA100	100	93	84
Contrainte à la rupture à 23°C	100	94	91
Allongement à la rupture à 23°C	100	101	113
Energie rupture à 23°C	100	95	103
Contrainte à la rupture à 100°C	100	92	95
Allongement à la rupture à 100°C	100	100	123
Energie rupture à 100°C	100	92	117
Déchirabilité à 23°C			
- allongement à la rupture	100	113	141
- force à la rupture	100	122	127
Fatigue Monsanto (100% d'élongation)	100	119	130
Tg δ à 23°C	100	100	100

5

La poudrette modifiée conforme à l'invention permet d'augmenter significativement l'élasticité de la composition. A 100°C comparativement à la composition de caoutchouc A, la composition de caoutchouc C présente une contrainte rupture inférieure (-5%) et un allongement rupture bien supérieur (+23%), ainsi qu'une énergie rupture nettement améliorée (+17%). Des gains, quoique d'amplitude plus faible, sont également observés à 23°C. En revanche de tels gains ne sont pas constatés avec la composition de caoutchouc B qui contient une poudrette non modifiée.

10

15

En résumé, la poudrette modifiée conforme à l'invention présente plusieurs avantages. Elle peut être synthétisée par un procédé conforme à l'invention qui est simple par sa mise en œuvre, notamment par la nature des réactifs et la nature des étapes. Elle peut donc être facilement synthétisée à grande échelle avec des installations conventionnelles. Elle confère aux compositions à base de polymère diénique, en particulier en présence d'une charge inorganique et d'un agent de couplage, de très bonnes propriétés de résistance à la fatigue et à la déchirure.

REVENDICATIONS

1. Procédé de modification de surface d'une poudrette de caoutchouc qui comprend la réaction
5 d'un acide hypohalogéneux avec la poudrette de caoutchouc pour former une poudrette
intermédiaire, et la réaction de la poudrette intermédiaire avec un composé monoisocyanate
qui porte une chaîne hydrocarbonée éventuellement substituée.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la chaîne hydrocarbonée est substituée par au
10 moins un groupement qui contient au moins un hétéroatome choisi parmi l'oxygène, l'azote, le
soufre, l'halogène et le silicium.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel l'acide hypohalogéneux est préparé à partir
de la réaction d'un composé N-halogénoamide et d'eau.
15
4. Procédé selon la revendication 3 dans lequel le composé N-halogénoamide est un acide
trihalogénoisocyanurique, préférentiellement l'acide trichloroisocyanurique.
5. Procédé selon la revendication 3, dans lequel le composé N-halogénoamide est un sel d'acide
20 dihalogénoisocyanurique, préférentiellement le sel de sodium de l'acide dichloroisocyanurique.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, caractérisé en ce que l'acide
hypohalogéneux est préparé in situ.
- 25 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel le taux d'acide
hypohalogéneux est compris entre 0.01 et 0.2 mole pour 100 g de poudrette de caoutchouc.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel le composé
monoisocyanate est utilisé selon une stœchiométrie comprise entre 0.8 mole et 1.2 mole,
30 préférentiellement entre 0.9 mole et 1.1mole, par mole d'acide hypohalogéneux utilisé dans la
réaction avec la poudrette de caoutchouc.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 qui comprend en outre une étape de
lavage de la poudrette intermédiaire.
35
10. Procédé selon la revendication 9 dans lequel l'étape de lavage est suivie d'une étape de
séchage de la poudrette intermédiaire.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans lequel la poudrette de
40 caoutchouc présente un refus massique sur un tamis de 50 Mesh inférieur à 20%,

préférentiellement inférieur à 18%, plus préférentiellement inférieur à 16% déterminé selon la norme ASTM D5644.

- 5 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 dans lequel la poudrette de caoutchouc est constituée de microparticules.
- 10 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans lequel la poudrette de caoutchouc comprend à titre d'élastomère diénique réticulé un élastomère choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes y compris le caoutchouc naturel, les copolymères de butadiène et les copolymères d'isoprène.
- 15 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 dans lequel la poudrette de caoutchouc comprend au moins 30%, préférentiellement au moins 40%, plus préférentiellement au moins 50% en masse d'un élastomère diénique réticulé.
- 20 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 dans lequel la poudrette de caoutchouc comprend à titre de charge une charge renforçante, préférentiellement un noir de carbone ou un mélange de noirs de carbone.
- 25 16. Procédé selon la revendication 15 dans lequel le taux de noir de carbone ou du mélange de noirs de carbone est supérieur à 50%, préférentiellement à 80%, plus préférentiellement à 90% en masse du poids de la charge renforçante.
17. Procédé selon la revendication 15 ou 16 dans lequel la poudrette de caoutchouc comprend entre 30 et 160 pce d'une charge renforçante.
18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 dans lequel la poudrette de caoutchouc provient du recyclage de pneumatique.
- 30 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18 dans lequel la chaîne hydrocarbonée du composé monoisocyanate est substituée par une fonction silane hydrolysable.
20. Procédé selon la revendication 19 dans lequel la chaîne hydrocarbonée du composé monoisocyanate est substituée par une fonction alcoxysilane.
- 35 21. Procédé selon la revendication 20 dans lequel le composé monoisocyanate est le 3-isocyanatopropyltriéthoxysilane ou le 3-isocyanatopropyltriméthoxysilane, préférentiellement le 3-isocyanatopropyltriéthoxysilane.
- 40 22. Poudrette de caoutchouc susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21.

23. Utilisation de la poudrette de caoutchouc selon la revendication 22 dans une composition comprenant un polymère, préférentiellement un polymère diénique.

5 24. Utilisation selon la revendication 23 dans laquelle la composition comprend un polymère diénique, une charge inorganique renforçante et un agent de couplage.

25. Utilisation selon la revendication 23 ou 24 dans laquelle le polymère diénique est un élastomère diénique.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/074739

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08J7/14 C08J11/16 C08J11/28 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) C08J C08L		
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, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2004/030053 A1 (IZUMOTO RYUJI [JP] ET AL) 12 February 2004 (2004-02-12) cited in the application	1-18, 22-25
A	paragraphs [0001], [0002], [0006], [0007], [0010], [0015] - [0018], [0024] - [0031], [0037], [0038], [0042] - [0046]	19-21

Y	SREEJA T D ET AL: "ACRYLONITRILE-BUTADIENE RUBBER/RECLAIMED RUBBER-NYLON FIBER COMPOSITE", ADVANCES IN POLYMER TECHNOLOGY, WILEY AND SONS, HOBOKEN, NJ, US, vol. 20, no. 4, 1 December 2001 (2001-12-01), pages 281-288, XP001125302, ISSN: 0730-6679, DOI: 10.1002/ADV.10001	1-18, 22-25
A	the whole document	19-21

-/--		
☒ 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 11 December 2013	Date of mailing of the international search report 20/12/2013	
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 Okunowski, Joachim	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/074739

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	ULF TILSTAM ET AL: "TRICHLOROISOCYANURIC ACID: A SAFE AND EFFICIENT OXIDANT", ORGANIC PROCESS RESEARCH AND DEVELOPMENT, CAMBRIDGE, GB, vol. 6, no. 4, 1 January 2002 (2002-01-01), pages 384-393, XP002334135, DOI: 10.1021/OP010103H	1-18, 22-25
A	the whole document -----	19-21
A	WO 2005/035148 A1 (DI GIOVANNI MAURIZIO [IT]) 21 April 2005 (2005-04-21) page 5, line 3 - line 12 page 5, line 18 - page 7, line 9 page 15, line 1 - page 17, line 20; figures 1,3 page 20, line 15 - page 25, line 19 -----	1-25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/074739

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2004030053 A1	12-02-2004	JP 4079218 B2	23-04-2008
		US 2004030053 A1	12-02-2004
		WO 0238655 A1	16-05-2002

WO 2005035148 A1	21-04-2005	AT 368529 T	15-08-2007
		EP 1673180 A1	28-06-2006
		US 2007262031 A1	15-11-2007
		WO 2005035148 A1	21-04-2005

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2013/074739

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08J7/14 C08J11/16 C08J11/28 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) C08J C08L		
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, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 2004/030053 A1 (IZUMOTO RYUJI [JP] ET AL) 12 février 2004 (2004-02-12) cité dans la demande	1-18, 22-25
A	alinéas [0001], [0002], [0006], [0007], [0010], [0015] - [0018], [0024] - [0031], [0037], [0038], [0042] - [0046] -----	19-21
Y	SREEJA T D ET AL: "ACRYLONITRILE-BUTADIENE RUBBER/RECLAIMED RUBBER-NYLON FIBER COMPOSITE", ADVANCES IN POLYMER TECHNOLOGY, WILEY AND SONS, HOBOKEN, NJ, US, vol. 20, no. 4, 1 décembre 2001 (2001-12-01), pages 281-288, XP001125302, ISSN: 0730-6679, DOI: 10.1002/ADV.10001	1-18, 22-25
A	le document en entier ----- -/-	19-21
☒ 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 11 décembre 2013		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 20/12/2013
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 Okunowski, Joachim

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	ULF TILSTAM ET AL: "TRICHLOROISOCYANURIC ACID: A SAFE AND EFFICIENT OXIDANT", ORGANIC PROCESS RESEARCH AND DEVELOPMENT, CAMBRIDGE, GB, vol. 6, no. 4, 1 janvier 2002 (2002-01-01) , pages 384-393, XP002334135, DOI: 10.1021/OP010103H	1-18, 22-25
A	le document en entier -----	19-21
A	WO 2005/035148 A1 (DI GIOVANNI MAURIZIO [IT]) 21 avril 2005 (2005-04-21) page 5, ligne 3 - ligne 12 page 5, ligne 18 - page 7, ligne 9 page 15, ligne 1 - page 17, ligne 20; figures 1,3 page 20, ligne 15 - page 25, ligne 19 -----	1-25

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2013/074739

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2004030053 A1	12-02-2004	JP 4079218 B2	23-04-2008
		US 2004030053 A1	12-02-2004
		WO 0238655 A1	16-05-2002

WO 2005035148 A1	21-04-2005	AT 368529 T	15-08-2007
		EP 1673180 A1	28-06-2006
		US 2007262031 A1	15-11-2007
		WO 2005035148 A1	21-04-2005
