

(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
9 janvier 2014 (09.01.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/005871 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C08F 8/20 (2006.01) *C08F 32/00* (2006.01)
C08F 8/06 (2006.01) *C08F 10/14* (2006.01)
C08F 240/00 (2006.01) *C08F 244/00* (2006.01)
C08C 19/12 (2006.01) *C09F 1/04* (2006.01)
C08C 19/04 (2006.01) *C08F 136/20* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2013/063138

(22) Date de dépôt international :

24 juin 2013 (24.06.2013)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1256461 5 juillet 2012 (05.07.2012) 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 : **LE CAM, Véronique**; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, 23, place des Carmes-

Déchaux, SGD/LG/PI - F35 - Ladoux, F-63040 CLERMONT-FERRAND - Cédex 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, 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, 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), 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))

(54) Title : METHOD FOR MODIFYING UNSATURATED HYDROCARBON RESIN

(54) Titre : PROCEDE DE MODIFICATION DE RESINE HYDROCARBONNEE INSATUREE

(57) Abstract : The present invention concerns a method for modifying resin which comprises the reaction of an unsaturated resin consisting of more than 95% by mass of carbon and hydrogen atoms with a hypohalogenous compound in at least one solvent in the presence of a hydroxylated compound. This method results in the synthesis of new resins having oxygenated and halogenated functions.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de modification de résine qui comprend la réaction d'une résine insaturée constituée à plus de 95% en masse d'atomes de carbone et d'hydrogène avec un composé hypohalogéneux dans au moins un solvant en présence d'un composé hydroxylé. Ce procédé conduit à la synthèse de nouvelles résines portant des fonctions oxygénées et halogénées.



WO 2014/005871 A1

Procédé de modification de résine hydrocarbonée insaturée

La présente invention est relative à la synthèse de résines par modification de résines essentiellement hydrocarbonées.

5 Les résines essentiellement hydrocarbonées sont des polymères thermoplastiques bien connus de l'homme du métier, essentiellement à base de carbone et d'hydrogène mais pouvant comporter d'autres types d'atomes. Elles sont largement décrites dans intitulé "*Hydrocarbon Resins*" de R. Mildenberg, M. Zander et G. Collin (New York, VCH, 1997, ISBN 3-527-28617-9). Elles peuvent être aliphatiques, notamment cycloaliphatiques, ou aromatiques. Les résines peuvent être d'origine
10 naturelle comme la colophane ou les résines terpéniques extraites respectivement des arbres résineux ou des oranges. Les résines peuvent être d'origine synthétique, comme par exemple les résines C₅, les résines C₉ ou les résines coumarone indène.

Les résines mentionnées ci-dessus peuvent être utilisées comme additifs dans les compositions de polymère pour moduler les propriétés des compositions. Par exemple les brevets US 5,901,766 et
15 US 7,084,228 donnent une illustration de leur utilisation dans des compositions de caoutchouc pour pneumatique et de leur impact sur les performances des pneumatiques contenant de telles compositions.

Pour élargir l'offre des résines, on a cherché à modifier la structure chimique des résines déjà existantes pour changer leurs propriétés comme leur réactivité, leur polarité, le taux de liaison
20 insaturée dans la résine, et par conséquent moduler les propriétés des compositions de polymère les contenant.

Ainsi les résines issues de coupe de pétrole C₅ ou C₉ ont-elles été « modifiées » par la copolymérisation de monomères d'une coupe de pétrole (C₅ ou C₉) avec au moins un autre monomère qui n'est pas issu de la même coupe de pétrole. Il s'agit par exemple des résines de
25 copolymères de coupe C₅/coupe C₉, de copolymères de coupe C₅/styrène ou de copolymère de coupe C₉/indène. Il est également connu de modifier les résines en utilisant le phénol comme comonomère notamment pour synthétiser des résines terpène phénol ou acétylène phénol. Ces modifications de résine ont lieu au cours de la synthèse même de la résine. Mais la modification chimique peut être conduite une fois la résine synthétisée. C'est notamment le cas des résines
30 modifiées par hydrogénation, par exemple les résines dicyclopentadiène ou les résines C₉ modifiées par hydrogénation comme cela est décrit dans le brevet US 6,458,902.

Les Demanderesses ont découvert la synthèse de nouvelles résines dont la polarité et la température de transition vitreuse sont augmentées sans dégrader la macrostructure de la résine d'origine, selon un procédé simple et applicable à une large variété de résines essentiellement
35 hydrocarbonées.

L'invention concerne une résine modifiée et le procédé pour la préparer.

Plus précisément l'invention concerne un procédé pour modifier une résine qui comprend la réaction d'une résine insaturée constituée à plus de 95% en masse d'atomes de carbone et d'hydrogène avec un composé hypohalogéneux dans au moins un solvant en présence d'un
40 composé hydroxylé.

L'invention concerne également une résine modifiée qui comprend le produit de réaction obtenu par le procédé tel que défini ci-dessus.

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

5

I- DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

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

10 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).

15 Selon l'invention, la résine à modifier, qu'elle soit d'origine naturelle ou synthétique est une résine insaturée, c'est-à-dire qu'elle comprend des liaisons carbone-carbone qui ne sont pas saturées telles que des doubles liaisons et qui sont réactives. C'est pourquoi la résine à modifier est caractérisée préférentiellement par un indice d'iode supérieur à 50, plus préférentiellement compris entre 50 et 200, encore plus préférentiellement compris entre 65 et 180.

20 La résine à modifier est constituée à plus de 95% en masse d'atomes de carbone et d'hydrogène. Le complément à 100% est constitué d'hétéroatomes, préférentiellement d'atomes d'oxygène. Parmi les résines à base de carbone, d'hydrogène et d'oxygène peuvent être citées les résines colophane, les résines terpène phénol et les résines acétylène phénol.

25 Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, la résine à modifier est une résine hydrocarbonée constituée à plus de 99% de carbone et d'hydrogène. A titre d'exemples de telles résines hydrocarbonées, on peut citer celles choisies dans le groupe constitué par les résines d'homopolymère ou copolymère de cyclopentadiène (en abrégé CPD), les résines d'homopolymère ou copolymère de dicyclopentadiène (en abrégé DCPD), les résines d'homopolymère ou copolymère de terpène, les résines à base de coupe C₅. Parmi les résines de copolymères ci-dessus, on peut citer plus particulièrement celles choisies dans le groupe constitué par les résines de copolymère (D)CPD/ vinylaromatique, les résines de copolymère (D)CPD/ terpène, les résines de copolymère (D)CPD/ coupe C₅, les résines de copolymère (D)CPD/ coupe C₉, les résines de copolymère terpène/ vinylaromatique, les résines de copolymère coupe C₅/ vinylaromatique, et les 30 mélanges de ces résines. Le terme "terpène" regroupe ici de manière connue les monomères alpha-pinène, beta-pinène et limonène ; préférentiellement est utilisé un monomère limonène, composé se présentant de manière connue sous la forme de trois isomères possibles : le L-limonène (énantiomère lévogyre), le D-limonène (énantiomère dextrogyre), ou bien le dipentène, racémique des énantiomères dextrogyre et lévogyre. A titre de monomère vinylaromatique conviennent par exemple le styrène, l'alpha-méthylstyrène, l'ortho-méthylstyrène, le méta-méthylstyrène, le para-méthylstyrène, le vinyle-toluène, le para-tertiobutylstyrène, le vinylmésitylène, tout monomère vinylaromatique issu d'une coupe C₉ (ou plus généralement d'une 40 coupe C₈ à C₁₀).

Toutes les résines ci-dessus sont bien connues de l'homme du métier et sont disponibles commercialement, par exemple vendues par la société DRT sous la dénomination "Dercolyte" pour ce qui concerne les résines polylimonène, par la société Neville Chemical Company sous dénomination "Super Nevtaç", par Kolon sous dénomination "Hikorez" ou par la société Exxon Mobil sous dénomination "Escorez" pour ce qui concerne les résines coupe C₅/ styrène ou résines de copolymère de coupe C₅/ coupe C₉.

Selon un mode de réalisation plus préférentiel de l'invention, la résine à modifier est une résine polylimonène.

Selon un autre mode de réalisation plus préférentiel de l'invention, la résine à modifier est une résine à base d'une coupe C₅, notamment une résine de coupe C₅ ou de copolymère coupe C₅/coupe C₉.

La résine à modifier a préférentiellement une masse molaire moyenne en nombre comprise dans un domaine allant de 400 à 2000 g/mol, et une température de transition vitreuse supérieure à 20°C, plus préférentiellement comprise entre 20 et 160°C, encore plus préférentiellement entre 30 et 100°C.

Selon l'invention, la résine à modifier est mise en solution dans un solvant qui solubilise la résine. Le solvant est aromatique comme par exemple le toluène, ou aliphatique comme par exemple l'heptane, le méthylcyclohexane. Le solvant peut être un mélange de ces solvants précédemment mentionnés.

Selon l'invention, le composé hydroxylé en présence duquel la réaction de modification de la résine a lieu est un alcool, l'eau ou leur mélange. L'eau peut provenir de traces qui sont présentes dans le solvant qui solubilise la résine ou dans l'alcool qui est le composé hydroxylé en présence duquel la réaction de modification a lieu. Le composé hydroxylé est préférentiellement un alcool, en particulier un alcool d'un alcane en C₁-C₅ ou l'alcool benzylique.

Selon l'invention, le composé hypohalogéneux qui réagit avec la résine à modifier peut être un acide hypohalogéneux (HOX où X est halogène) ou un ester d'un acide hypohalogéneux.

Parmi les composés hypohalogéneux, les composés hypochloreux sont préférés qu'il s'agisse de la forme acide ou ester.

Parmi les esters d'acide hypohalogéneux, on peut citer les hypohalogénites d'alkyle (ROX) avec le radical alkyle R étant préférentiellement en C₁-C₅, de benzyle (PhCH₂OX) ou leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation préférentiel, l'ester de l'acide hypohalogéneux est un hypochlorite d'alkyle, plus préférentiellement l'hypochlorite de méthyle.

Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel de l'invention, le composé hypohalogéneux est formé par contact d'un composé N-halogénoamide avec le composé hydroxylé. Ce mode de réalisation est avantageux, car il permet de synthétiser in-situ le composé halogéneux et de l'utiliser sans avoir à l'isoler de son milieu de formation, ce qui facilite l'utilisation de composés hypohalogéneux connus pour leur instabilité chimique comme par exemple l'hypochlorite de méthyle. Si le composé hydroxylé est un alcool, le composé hypohalogéneux formé est un ester d'acide hypohalogéneux. Si le composé hydroxylé est l'eau, le composé hypohalogéneux formé est un acide hypohalogéneux. Si le composé est un mélange d'alcool et

d'eau, notamment dans le cas où l'alcool contient des traces d'eau, le composé hypohalogéneux formé in situ est un mélange d'ester et d'acide hypohalogéneux.

Le composé N-halogénoamide est préférentiellement un acide trihalogénoisocyanurique, plus préférentiellement l'acide trichloroisocyanurique. A la place de l'acide, on peut utiliser le sel de sodium de l'acide dichloroisocyanurique comme composé N-halogénoamide.

Le composé N-halogénoamide est mis en solution préférentiellement dans une cétone comme par exemple l'acétone, la méthyléthylcétone ou un ester comme par exemple l'acétate d'éthyle ou l'acétate de butyle.

Selon un mode particulier de ce mode de réalisation particulièrement préférentiel de l'invention, la solution contenant le composé N-halogénoamide est ajoutée à la solution contenant la résine et le composé hydroxylé. C'est au cours de la mise en contact de ces deux solutions que se forme in situ le composé hypohalogéneux qui réagit avec les liaisons insaturées de la résine à modifier.

Selon un autre mode particulier de ce mode de réalisation particulièrement préférentiel de l'invention, le composé hydroxylé est ajouté au préalable à la solution contenant le composé N-halogénoamide ou inversement. Cette addition préalable a pour effet de former in situ le composé hypohalogéneux avant sa mise en contact avec la résine à modifier.

Selon ces deux modes de réalisation particuliers, on utilise préférentiellement un alcool, plus préférentiellement en C₁-C₃ comme par exemple le méthanol, l'éthanol, le normal propanol ou l'isopropanol, encore plus préférentiellement le méthanol comme composé hydroxylé, l'alcool pouvant contenir des traces d'eau, et l'acide trichloroisocyanurique comme composé N-halogénoamide.

Le solvant dans lequel la réaction de modification de la résine a lieu est composé au moins du solvant qui solubilise la résine. Il peut être complété d'un solvant différent qui peut être utilisé pour mettre en solution le composé hypohalogéneux, ou le cas échéant le composé N-halogénoamide, avant sa mise en contact avec la résine à modifier.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention qui s'applique aux modes de réalisation décrits précédemment, la réaction de modification est conduite dans un milieu monophasique. On entend par milieu monophasique un milieu qui est constitué par l'ensemble des liquides présents dans le milieu réactionnel et qui forme une seule phase liquide. L'homme du métier sait choisir la nature des solvants et leur proportion en fonction de leur polarité pour obtenir un milieu monophasique.

L'utilisation conjointe d'un milieu monophasique et de l'acide trichloroisocyanurique pour générer in situ le composé hypohalogéneux présente l'avantage de simplifier le traitement du milieu réactionnel en fin de réaction de modification de la résine pour isoler la résine modifiée avec un rendement approchant les 100%, et en cela constitue un mode de réalisation de l'invention tout particulièrement préférentiel. En effet à la fin de la réaction, le sous-produit de réaction qu'est l'acide isocyanurique est éliminé facilement par simple filtration du milieu réactionnel.

Afin de maîtriser l'exothermie résultant de la mise en contact du composé hypohalogéneux ou le cas échéant du composé N-halogénoamide avec la solution de la résine à modifier, on préfère ajouter de façon goutte à goutte une solution du composé hypohalogéneux ou le cas échéant du composé N-halogénoamide à la solution de résine à modifier maintenue à température ambiante.

La concentration des solutions en réactifs que sont la résine à modifier, du composé hypohalogéneux ou le cas échéant du composé N-halogénoamide, et du composé hydroxylé est ajustée en fonction de la solubilité des réactifs dans les solvants utilisés. Elle peut varier de 10 à 50%. Elle est avantageusement environ de 30%. Dans ces conditions d'ajout de goutte à goutte et de concentration, la température réactionnelle ne dépasse pas la température de reflux. Après la mise en contact des réactifs, le milieu réactionnel de modification de la résine à modifier est porté préférentiellement au reflux jusqu'à la fin de la réaction déterminée par la consommation complète d'au moins un des réactifs ou par la conversion maximale des insaturations de la résine à modifier. Néanmoins il est souhaitable de ne pas dépasser 150°C dans le milieu réactionnel afin de ne pas dégrader la macrostructure d'origine de la résine avant modification.

La stoechiométrie en composé hypohalogéneux ou le cas échéant en composé N-halogénoamide est ajustée en fonction de la nature chimique des insaturations de la résine à modifier, de l'indice d'iode de la résine à modifier et de la polarité visée de la résine modifiée. Elle est généralement comprise dans un domaine allant de 3 à 9 équivalents d'atome de chlore pour 1kg de résine.

Le composé hydroxylé est de préférence en excès stoechiométrique par rapport au composé hypohalogéneux ou le cas échéant au composé N-halogénoamide.

Le procédé conforme à l'invention décrit ci-dessus permet de modifier la structure chimique d'une résine en introduisant des atomes d'oxygène et d'halogène, en particulier de chlore dans la résine. Cette modification qui permet d'augmenter la polarité de la résine et sa température de transition vitreuse se traduit par une diminution de l'indice d'iode de la résine. Après modification, l'indice d'iode est généralement supérieur à 40 et est en particulier compris entre 40 et la valeur d'indice d'iode de la résine avant modification.

Les aspects préférentiels des modes de réalisation de l'invention décrits sont combinables entre eux.

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 :

Mesures utilisées :

Indice d'iode : l'indice d'iode des résines est déterminé par iodométrie en utilisant le réactif de Wijs (chlorure d'iode dans l'acide acétique) et est exprimée en gramme d'iode absorbée pour 100 g de résine.

Taux de chlore : le dosage du chlore est réalisé par argentimétrie après minéralisation par combustion Schöniger des résines ; le taux de chlore est exprimé en gramme d'atome de Cl pour 100 g de résine.

Taux d'oxygène : la teneur en oxygène est mesurée par analyse élémentaire à l'aide d'un microanalyseur CHNS-O modèle flash EA-1112 par pyrolyse des échantillons sous courant d'hélium/oxygène avec analyse des gaz formés par chromatographie en phase gazeuse ; le taux d'oxygène est exprimé en gramme d'atome de O pour 100 g de résine.

Température de transition vitreuse : la température de transition vitreuse des résines est mesurée au moyen d'un calorimètre différentiel ("Differential Scanning Calorimeter") selon la norme ASTM D3418 (1999).

Masse molaire en nombre M_n et indice de polydispersité I_p : la macrostructure est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) comme indiqué ci-après. Pour rappel, l'analyse SEC, par exemple, consiste à séparer les macromolécules en solution suivant leur taille à travers des colonnes remplies d'un gel poreux ; les molécules sont séparées selon leur volume hydrodynamique, les plus volumineuses étant éluées en premier. L'échantillon à analyser est simplement préalablement solubilisé dans un solvant approprié, le tétrahydrofurane à une concentration de 1 g/l. Puis la solution est filtrée sur un filtre de porosité 0,45 μm , avant injection dans l'appareillage. L'appareillage utilisé est par exemple une chaîne chromatographique "Waters alliance" selon les conditions suivantes :

- solvant d'élution est le tétrahydrofurane,
- température 35°C ;
- concentration 1 g/l ;
- débit : 1 ml/min ;
- volume injecté : 100 μl ;
- étalonnage de Moore avec des étalons de polystyrène ;
- jeu de 3 colonnes "Waters" en série ("Styragel HR4E", "Styragel HR1" et "Styragel HR 0.5") ;
- détection par réfractomètre différentiel (par exemple "WATERS 2410") pouvant être équipé d'un logiciel d'exploitation (par exemple "Waters Millenium").

Un étalonnage de Moore est conduit avec une série d'étalons commerciaux de polystyrène à faible I_p (inférieur à 1,2), de masses molaires connues, couvrant le domaine de masses à analyser. On déduit des données enregistrées (courbe de distribution massique des masses molaires) la masse molaire moyenne en masse (M_w), la masse molaire moyenne en nombre (M_n), ainsi que l'indice de polymolécularité ($I_p = M_w/M_n$).

Toutes les valeurs de masses molaires indiquées dans la présente demande sont donc relatives à des courbes d'étalonnages réalisées avec des étalons de polystyrène.

Exemples de synthèse de résine modifiée :

Sauf indication contraire, le mode opératoire utilisé est le suivant :

Une solution d'acide trichloroisocyanurique (TIC) est préparée à partir de 15 g de TIC et de 50 ml d'acétone. Une solution de résine à modifier est préparée à partir de 50 g de résine à modifier, 130 ml de toluène et 20 ml de méthanol. La solution incolore de TIC est ajoutée goutte à goutte pendant 15 minutes à la solution de couleur jaune de résine à modifier dont la température est celle de l'ambiante (20°C). L'addition provoque la précipitation du sous-produit qu'est l'acide isocyanurique dans la phase liquide monophasique du milieu réactionnel de couleur marron. L'addition terminée, le milieu réactionnel est porté au reflux pendant 1 heure, la température du milieu réactionnel étant de 65°C. Le milieu réactionnel de couleur verte est alors filtré pour éliminer le précipité. Le filtrat organique est ensuite lavé à l'eau jusqu'à pH neutre des eaux de lavage (soit 3 à 4 lavages avec 250 ml d'eau par lavage). Après décantation et élimination de la phase aqueuse, les solvants sont éliminés de la phase organique d'abord par distillation sous

pression atmosphérique, la température du milieu contenant la résine n'excédant pas 150°C, puis par distillation à 160°C sous vide poussé pendant 10 à 15 minutes. La distillation sous vide est poursuivie en appliquant un faible courant d'azote. Enfin la résine chaude est transvasée dans une barquette en aluminium. La résine refroidie est pesée pour déterminer le rendement massique.

- 5 Les caractéristiques des résines à modifier figurent dans le tableau 1. La résine polylimonène et la résine de copolymère coupe C₅/coupe C₉ sont des résines commerciales des sociétés respectives DRT et ExxonMobil.

Tableau 1

Résine	Tg (°C)	Mn	Ip	Cl (%)	O (%)	Indice d'iode (g/100 g)
Polylimonène	71	619	1.7	<0.2	0.6	110
Résine C5/C9	42	853	1.9	<0.2	0.4	96

- 10 Ces 2 résines ont été modifiées dans les conditions des essais 1 à 8. La quantité de TIC, exprimée en équivalent d'ion Cl⁺ par kg de résine à modifier, et tout changement de condition du mode opératoire décrit ci-dessus figurent dans le tableau 2, ainsi que les caractéristiques Tg, Mn, Ip, taux de chlore et d'oxygène des résines modifiées.

15

Tableau 2

Essai	Résine à modifier	TIC	Tg (°C)	Mn (g/mol)	Ip	Cl (%)	O (%)	Indice d'iode (g/100 g)
1	Polylimonène	3.87	82	670	1.7	6.1	nd	nd
2	Polylimonène	3.87	83	665	1.6	6.0	1.5	73
3	Polylimonène	0	72	628	1.6	nd	nd	nd
4	Résine C5/C9	3.87	68	925	2.0	9.1	1.9	51
5	Résine C5/C9	5.16	68	930	1.9	10.4	1.9	nd
6	Résine C5/C9	6.45	70	945	2.0	13.0	2.0	nd
7	Résine C5/C9	7.74	72	940	1.9	11.3	2.0	nd
8	Résine C5/C9	0	43	851	1.9	nd	0.4	nd

nd : non mesuré

20

pour l'essai 2 : toutes les quantités des réactifs et des solvants ont été doublées.

Pour les essais 5, 6 et 7, le TIC est solubilisé non pas dans 50 ml d'acétone, mais dans 60, 65 et 75 ml d'acétone respectivement et les volumes de toluène et de méthanol ont été ajustés respectivement à 240, 260 et 300 ml pour maintenir constant le ratio volumique toluène/méthanol/acétone à 65/10/25 pour tous les essais.

Les essais 1, 2 et 4-7 sont conformes à l'invention.

5 Les essais 3 et 8 correspondent à un traitement analogue aux autres essais à la différence près que le TIC n'est pas utilisé. Ces essais permettent de montrer que la résine, en l'absence de TIC et en dépit des traitements thermiques, ne subit aucune évolution du point de vue de sa chimie et de sa macrostructure, puisque les valeurs de Mn, de Ip et de taux d'oxygène ne sont pas modifiées par rapport à la résine de départ. Les évolutions observées dans les autres essais dans lesquels le TIC a été utilisé, peuvent être attribuées à la réaction de modification de la résine selon l'invention.

10 La réaction de modification de la résine polylimonène selon l'essai 1 a pour effet d'augmenter la température de transition vitreuse de la résine de 11 degrés, d'introduire dans la résine des fonctions chlorée et oxygénée sans modifier la macrostructure de la résine polylimonène, puisque la valeur de Ip est quasiment identique. L'augmentation de la valeur de Mn traduit la prise de masse de la résine en raison de l'introduction des fonctions chlorée et oxygénée dans la résine.

15 Le fait de doubler les quantités des réactifs et des solvants dans l'essai 2 en maintenant par ailleurs les conditions identiques n'a pas pour effet de modifier le résultat de la réaction de modification. Cet essai 2 démontre l'extrapolation immédiate du procédé à une échelle plus grande ainsi que la reproductibilité du procédé malgré le changement d'échelle. La diminution du nombre d'iode passant de 110 à 73 traduit que la réaction de modification par les atomes de chlore et d'oxygène touche les liaisons insaturées carbone-carbone de la résine polylimonène.

20 Les essais 4 à 7 ont été réalisés sur une résine de copolymère de coupe C₅/coupe C₉. Les essais 4 à 7 diffèrent entre eux en ce que la stoechiométrie de TIC varie. Plus la stoechiométrie de TIC augmente, plus la valeur de Tg de la résine modifiée et le taux global de chlore et d'oxygène dans la résine modifiée augmentent pour atteindre quasiment une valeur asymptotique. On note que la macrostructure n'est pas dégradée, puisque la valeur de Ip est constante et l'augmentation de la
25 valeur de Mn traduit la prise de masse par l'incorporation de fonctions chlorée et oxygénée dans la résine.

Pour tous les essais de 1 à 8, le rendement en résine est quantitatif. L'indice d'iode quand il a été mesuré montre que la résine modifiée conserve un certain taux de liaisons carbone-carbone insaturées. Bien que l'indice d'iode n'ait pas été mesuré pour les essais 5 à 7, l'indice d'iode doit
30 atteindre une valeur seuil non nulle puisque l'évolution du taux global de chlore et d'oxygène dans la résine tend vers une asymptote. Ceci signifie qu'il reste des liaisons carbone-carbone insaturées dans la résine modifiée, ce qui confère toujours un caractère insaturé à la résine modifiée.

En résumé, les essais 1 à 8 montrent que le procédé selon l'invention est reproductible, est extrapolable à plus grande échelle, applicable à une large variété de résines essentiellement
35 hydrocarbonées et est simple à mettre en œuvre de par le nombre d'étapes et leur nature (addition, filtration, lavage, distillation). Il conduit à une résine modifiée avec un rendement quantitatif. La résine modifiée voit à la fois sa polarité et sa température de transition vitreuse augmentées par l'introduction de fonctions chlorée et oxygénée sans dégradation de la macrostructure d'origine. La résine conserve en partie son caractère insaturé.

Une résine conforme à l'invention de par sa polarité et sa température de transition vitreuse peut être utilisée dans des compositions de polymères pour modifier leur propriétés chimiques et mécaniques. Elle constitue une alternative aux résines déjà connues non modifiées.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour modifier une résine qui comprend la réaction d'une résine insaturée constituée à plus de 95% en masse d'atomes de carbone et d'hydrogène avec un composé hypohalogéneux dans au moins un solvant en présence d'un composé hydroxylé.
5
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la résine insaturée présente une masse molaire moyenne en nombre comprise dans un domaine allant de 400 à 2000 g/mol et une température de transition vitreuse supérieure à 20°C.
10
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la résine insaturée est constituée à plus de 99% en masse d'atomes de carbone et d'hydrogène.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la résine insaturée est une résine polylimonène.
15
5. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la résine insaturée est une résine à base d'une coupe C5.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le composé hypohalogéneux est un acide hypohalogéneux ou un ester d'acide hypohalogéneux.
20
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le composé hypohalogéneux est un composé hypochloreux, préférentiellement l'hypochlorite de méthyle.
25
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le composé hydroxylé est un alcool.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le composé hydroxylé est l'eau ou son mélange avec un alcool.
30
10. Procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que l'alcool est le méthanol.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il comprend la réaction d'un N-halogénoamide $-(C=O)-N(X)$ avec le composé hydroxylé pour synthétiser le composé hypohalogéneux.
35
12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le N-halogénoamide est l'acide trichloroisocyanurique.
40
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la réaction a lieu dans un milieu réactionnel dont la phase liquide est constituée d'une seule phase.

14. Résine modifiée qui comprend le produit de réaction obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/063138

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08F8/20 C08F8/06 C08F240/00 C08C19/12 C08C19/04
 C08F32/00 C08F10/14 C08F244/00 C09F1/04
 ADD. C08F136/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F C08C C09F

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, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 097 746 A (JAPANESE GEON CO LTD) 3 January 1968 (1968-01-03)	1-8,10, 13,14
Y	claims 1-4,7; example 4 page 2, lines 11-15 page 5, line 15 - page 6, line 6 page 6, lines 23-29	11,12
Y	----- US 2010/323009 A1 (MARTIN ROY W [US]) 23 December 2010 (2010-12-23) paragraphs [0062], [0085] ----- -/-	11,12



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

15 July 2013

Date of mailing of the international search report

22/07/2013

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

Hollender, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/063138

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 21 October 2004 (2004-10-21), ORLOV, YU. N. ET AL: "Production of chlorobutyl rubber by chlorination of butyl rubber crumb with tert-butyl hypochlorite solution in a mixture of nonpolar hydrocarbon and tert-butyl alcohol", XP002694691, retrieved from STN Database accession no. 141:297181 abstract & RU 2 231 529 C1 (000 "TOL'YATTIKAUCHUK", RUSSIA) 27 June 2004 (2004-06-27) -----	1,3,6-9, 13,14
X	US 3 772 260 A (DALL ASTA G ET AL) 13 November 1973 (1973-11-13) claims 1,7; examples 5-7 -----	1,3,6-8, 10,13,14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/063138

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1097746	A	03-01-1968	DE 1292851 B 17-04-1969
		GB 1097746 A	03-01-1968
		US 3402136 A	17-09-1968

US 2010323009	A1	23-12-2010	NONE

US 3772260	A	13-11-1973	BE 773981 A1 17-04-1972
		CA 997896 A1	28-09-1976
		DE 2151448 A1	20-04-1972
		ES 395970 A1	16-12-1973
		FR 2111677 A1	09-06-1972
		GB 1343216 A	10-01-1974
		NL 7113986 A	19-04-1972
		US 3772260 A	13-11-1973

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2013/063138

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08F8/20 C08F8/06 C08F240/00 C08C19/12 C08C19/04 C08F32/00 C08F10/14 C08F244/00 C09F1/04 ADD. C08F136/20		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08F C08C C09F		
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, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	GB 1 097 746 A (JAPANESE GEON CO LTD) 3 janvier 1968 (1968-01-03)	1-8,10, 13,14
Y	revendications 1-4,7; exemple 4 page 2, ligne 11-15 page 5, ligne 15 - page 6, ligne 6 page 6, ligne 23-29	11,12
Y	US 2010/323009 A1 (MARTIN ROY W [US]) 23 décembre 2010 (2010-12-23) alinéas [0062], [0085]	11,12
	----- -/-	
☒ 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 15 juillet 2013		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 22/07/2013
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 Hollender, C

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 21 octobre 2004 (2004-10-21), ORLOV, YU. N. ET AL: "Production of chlorobutyl rubber by chlorination of butyl rubber crumb with tert-butyl hypochlorite solution in a mixture of nonpolar hydrocarbon and tert-butyl alcohol", XP002694691, extrait de STN Database accession no. 141:297181 abrégé & RU 2 231 529 C1 (000 "TOL'YATTIKAUCHUK", RUSSIA) 27 juin 2004 (2004-06-27) -----	1,3,6-9, 13,14
X	US 3 772 260 A (DALL ASTA G ET AL) 13 novembre 1973 (1973-11-13) revendications 1,7; exemples 5-7 -----	1,3,6-8, 10,13,14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2013/063138

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 1097746	A	03-01-1968	DE 1292851 B	17-04-1969
			GB 1097746 A	03-01-1968
			US 3402136 A	17-09-1968

US 2010323009	A1	23-12-2010	AUCUN	

US 3772260	A	13-11-1973	BE 773981 A1	17-04-1972
			CA 997896 A1	28-09-1976
			DE 2151448 A1	20-04-1972
			ES 395970 A1	16-12-1973
			FR 2111677 A1	09-06-1972
			GB 1343216 A	10-01-1974
			NL 7113986 A	19-04-1972
			US 3772260 A	13-11-1973
