

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 129 942**

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

②1 N° d'enregistrement national : **22 12933**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **C 08 J 3/205 (2023.01), C 08 J 3/22, C 08 L 7/00, 9/00, 47/00, 93/04, C 08 K 3/013, 3/36, 3/04, B 29 B 7/94**

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 07.12.22.

③0 Priorité : 08.12.21 US 63/287,383.

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 09.06.23 Bulletin 23/23.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : *Beyond Lotus LLC Société régie selon les lois des États Unis — US.*

⑦2 Inventeur(s) : ZHANG Ping, BEAULIEU Michael, HULT Brian N. et DOSHI Dhaval A..

⑦3 Titulaire(s) : *Beyond Lotus LLC Société régie selon les lois des États Unis.*

⑦4 Mandataire(s) : CABINET WEINSTEIN.

⑤4 MÉTHODES DE PRÉPARATION D'UN COMPOSITE COMPORTANT DES RÉSINES.

⑤7 Sont ici divulguées des méthodes de préparation d'un composite, comprenant le mélange d'un élastomère solide, d'une charge humide et d'une résine. Des méthodes de mélange à un seul stade ou à plusieurs stades peuvent être utilisées. Est également divulgué un composite comprenant la charge dispersée dans l'élastomère à une charge d'au moins 20 pce, dans laquelle le composite a une teneur en liquide de pas plus de 10 % en poids sur la base du poids total dudit composite.

FR 3 129 942 - A1



## **Description**

### **Titre de l'invention : MÉTHODES DE PRÉPARATION D'UN COMPOSITE COMPORTANT DES RÉSINES**

#### **DOMAINE DE L'INVENTION**

- [0001] Sont ici divulguées des méthodes de préparation d'un composite par combinaison d'un élastomère solide et d'une charge humide et de résines. Sont également divulgués des vulcanisats correspondants dérivés de ces composites.
- [0002] CONTEXTE
- [0003] Il existe toujours un souhait dans l'industrie du caoutchouc de développer des méthodes pour disperser une charge dans un élastomère et il est particulièrement souhaitable de développer des méthodes qui puissent le faire efficacement par rapport à la qualité de dispersion de la charge, du temps, de l'effort et/ou du coût.
- [0004] De nombreux produits d'importance commerciale sont formés de compositions élastomères dans lesquelles une charge renforçante est dispersée dans l'un quelconque de divers élastomères synthétiques, d'un caoutchouc naturel ou de mélanges homogènes d'élastomères. Le noir de carbone et la silice, par exemple, sont largement utilisés pour renforcer le caoutchouc naturel et autres élastomères. Il est courant de produire un mélange maître, à savoir, un prémélange de charge renforçante, d'élastomère, et de divers additifs optionnels, tels qu'une huile de dilution. De tels mélanges maîtres sont alors formulés avec des additifs de traitement et de durcissement et lors du durcissement, génèrent de nombreux produits d'importance commerciale. De tels produits incluent, par exemple, les pneus pneumatiques et non pneumatiques ou solides pour véhicules, y compris la partie bande de roulement incluant la chape et la base, la sous-chape, la gomme intérieure, le flanc, la couche de liaison métallique, la carcasse et autres. Les autres produits incluent, par exemple, les supports de moteur, les douilles de palier, les courroies transporteuses, les essuie-glaces, les composants en caoutchouc pour équipement aérospatial et maritime, les éléments de repérage de véhicule, les joints, les chemises, les joints d'étanchéité, les roues, les pare-chocs, les systèmes anti-vibration et autres.
- [0005] Bien qu'il existe un certain nombre de méthodes pour incorporer une charge dans un élastomère solide, il existe un besoin permanent en nouvelles méthodes pour atteindre une qualité de dispersion et une fonctionnalité acceptable ou augmentée du composite élastomère à partir de mélanges maîtres de composite élastomère, qui puissent se traduire en propriétés acceptables ou augmentées dans les composés de caoutchouc vulcanisé et articles en caoutchouc correspondants.
- [0006] RÉSUMÉ

- [0007] Un aspect est une méthode de préparation d'un composite, comprenant :
- a. le chargement d'un mélangeur avec au moins un élastomère solide, une charge humide comprenant une charge et un liquide présent en une quantité d'au moins 15 % en poids sur la base du poids total de la charge humide, et une résine ;
  - b. dans une ou plusieurs étapes de mélange, le mélange du au moins un élastomère solide, de la charge humide et de la résine pour former un mélange, et l'élimination d'au moins une partie du liquide du mélange par évaporation ; et
  - c. l'évacuation, du mélangeur, du composite comprenant la charge dispersée dans l'élastomère à une charge d'au moins 20 pce (parties pour cent de caoutchouc), dans laquelle le composite a une teneur en liquide de pas plus de 10 % en poids sur la base du poids total dudit composite.
- [0008] Un autre aspect est une méthode de préparation d'un composite, comprenant :
- a. le chargement d'un premier mélangeur avec au moins un élastomère solide et une charge humide comprenant une charge (par exemple, silice et/ou noir de carbone et/ou noir de carbone traité au silicium) et un liquide présent en une quantité d'au moins 20 % en poids sur la base du poids total de la charge humide ;
  - b. dans une ou plusieurs étapes de mélange, le mélange du au moins un élastomère solide et de la charge humide pour former un mélange, et l'élimination d'au moins une partie du liquide du mélange par évaporation ;
  - c. l'évacuation, du premier mélangeur, du mélange comprenant la charge dispersée dans l'élastomère à une charge d'au moins 20 pce, dans laquelle le mélange a une teneur en liquide qui est réduite à une quantité inférieure à la teneur en liquide au début de l'étape (b), et dans laquelle le mélange a une température de matériau allant de 100 °C à 180 °C ;
  - d. le mélange du mélange de (c) dans un deuxième mélangeur pour obtenir le composite ; et
  - e. l'évacuation, du deuxième mélangeur, du composite ayant une teneur en liquide inférieure à 3 % en poids sur la base du poids total dudit composite,
- [0009] dans laquelle une résine est chargée dans le premier mélangeur, le deuxième mélangeur, ou à la fois les premier et deuxième mélangeurs.
- [0010] En ce qui concerne tout aspect ou méthode ou mode de réalisation divulgué ici, le cas échéant, la méthode peut en outre comprendre un ou plusieurs quelconques des modes de réalisation suivants : la résine a une  $T_g$  d'au moins 25 °C ou allant de 25 °C à 110 °C ; la résine a un point de ramollissement d'au moins 50 °C, ou allant de 50 °C à 150 °C, tel que déterminé selon l'ASTM E-28 ; la résine est choisie parmi une ou

plusieurs de résines en C5, de résines en C5/C9, de résines en C9, de résines de colophane, de résines de terpène, de résines de terpène modifiées par des groupes aromatiques, de résines de dicyclopentadiène, de résines d'alkylphénol, et de combinaisons de celles-ci.

- [0011] En ce qui concerne tout aspect ou méthode ou mode de réalisation divulgué ici, le cas échéant, la méthode peut en outre comprendre un ou plusieurs quelconques des modes de réalisation suivants : le chargement comprend le chargement du mélangeur avec des charges séparées de la résine et de la charge humide ; le chargement comprend de multiples ajouts de l'élastomère solide, de la charge humide et/ou de la résine ; le chargement comprend l'introduction de charge sèche dans le mélangeur, dans laquelle la charge sèche est humidifiée en ajoutant le liquide pour former la charge humide dans le mélangeur ; ledit mélange est effectué en une étape de mélange ; ledit mélange est effectué en deux étapes de mélange ou plus ; le mélange en (b) est une deuxième étape de mélange, dans laquelle une première étape de mélange comprend le mélange d'au moins une partie de l'élastomère solide et d'au moins une partie de la charge humide suivie du chargement du mélangeur avec la résine ; le chargement en (a) comprend le chargement du mélangeur avec un mélange comprenant la résine et la charge humide ; le chargement en (a) comprend le chargement du mélangeur avec une co-pastille comprenant la résine et la charge humide.
- [0012] En ce qui concerne tout aspect ou méthode ou mode de réalisation divulgué ici, le cas échéant, la méthode peut en outre comprendre un ou plusieurs quelconques des modes de réalisation suivants : dans laquelle dans au moins l'une des étapes de mélange, la méthode comprend la réalisation dudit mélange dans laquelle le mélangeur a au moins un moyen de contrôle de température qui est réglé à une température,  $T_z$ , de 65 °C ou plus ; dans laquelle dans au moins l'une des étapes de mélange, la méthode comprend la réalisation dudit mélange avec un ou plusieurs rotors du mélangeur fonctionnant à une vitesse périphérique d'au moins 0,6 m/s pendant au moins 50 % du temps de mélange.
- [0013] En ce qui concerne tout aspect ou méthode ou mode de réalisation divulgué ici, le cas échéant, la méthode peut en outre comprendre un ou plusieurs quelconques des modes de réalisation suivants : la charge humide est choisie parmi au moins un matériau choisi parmi les matériaux carbonés, la silice, la nanocellulose, la lignine, les argiles, les nanoargiles, les oxydes de métal, les carbonates de métal, le carbone de pyrolyse, les graphènes, les oxydes de graphène, l'oxyde de graphène réduit, les nanotubes de carbone, les nanotubes de carbone à simple paroi, les nanotubes de carbone à multiples parois, ou d'autres charges divulguées ici ou combinaisons de celles-ci, et les matériaux revêtus et traités de ceux-ci ; la charge humide comprend de la silice ; la charge humide comprend de la silice en une quantité d'au moins 50 % en poids par

rapport au poids total de la charge, et la charge humide comprend en outre du noir de carbone et/ou du noir de carbone traité au silicium ; la charge humide a un liquide présent en une quantité allant de 20 % à 80 % en poids sur la base du poids total de la charge humide ; la charge humide est sous la forme d'une poudre, d'une pâte, d'une pastille ou d'un gâteau.

- [0014] En ce qui concerne tout aspect ou méthode ou mode de réalisation divulgué ici, le cas échéant, la méthode peut en outre comprendre un ou plusieurs quelconques des modes de réalisation suivants : l'élastomère solide est choisi parmi le caoutchouc naturel, le caoutchouc naturel fonctionnalisé, le caoutchouc styrène-butadiène, le caoutchouc styrène-butadiène fonctionnalisé, le caoutchouc polybutadiène, le caoutchouc polybutadiène fonctionnalisé, le caoutchouc polyisoprène, le caoutchouc éthylène-propylène, les élastomères à base d'isobutylène, le caoutchouc polychloroprène, le caoutchouc nitrile, le caoutchouc nitrile hydrogéné, le caoutchouc polysulfure, les élastomères de polyacrylate, les fluoroélastomères, les perfluoroélastomères, les élastomères de silicone, et les mélanges homogènes de ceux-ci ; l'élastomère solide est choisi parmi le caoutchouc naturel, le caoutchouc naturel fonctionnalisé, le caoutchouc styrène-butadiène, le caoutchouc styrène-butadiène fonctionnalisé, le caoutchouc polybutadiène, le caoutchouc polybutadiène fonctionnalisé, et les mélanges homogènes de ceux-ci.
- [0015] En ce qui concerne tout aspect ou méthode ou mode de réalisation divulgué ici, le cas échéant, la méthode peut en outre comprendre un ou plusieurs quelconques des modes de réalisation suivants : les une ou plusieurs étapes de mélange sont un procédé continu ; une ou plusieurs étapes de mélange sont un procédé discontinu ; la résine est chargée dans un premier mélangeur et l'étape (b) comprend le mélange du au moins un élastomère solide, de la charge humide et de la résine pour former le mélange ; la résine est chargée dans le deuxième mélangeur et l'étape (d) comprend le mélange du mélange de (c) et de la résine dans le deuxième mélangeur pour obtenir le composite ; les premier et deuxième mélangeurs sont identiques ; les premier et deuxième mélangeurs sont différents ; le deuxième mélangeur est mis en fonctionnement dans au moins l'une des conditions suivantes : (i) une pression de piston-plongeur de 5 psi ou moins ; (ii) un piston-plongeur élevé à au moins 75 % de son niveau le plus haut ; (iii) un piston-plongeur mis en fonctionnement en mode flottant ; (iv) un piston-plongeur positionné de telle manière qu'il n'est pas sensiblement en contact avec le mélange ; (v) le mélangeur ne comporte pas de piston-plongeur ; et (vi) un facteur de remplissage du mélange va de 25 % à 70 % ; le deuxième mélangeur est mis en fonctionnement dans au moins l'une des conditions (i) à (vi) suivantes pendant au moins 50 % du temps de mélange.
- [0016] Un autre aspect fournit une méthode de préparation d'un vulcanisat, comprenant : le

durcissement du composite préparé par la méthode telle que décrite précédemment en présence d'au moins un agent de durcissement pour former le vulcanisat. Sont également divulgués des vulcanisats préparés à partir des composites divulgués ici, et des articles comprenant de tels vulcanisats.

## **DESCRIPTION DÉTAILLÉE**

- [0017] Certains composés de caoutchouc, tels que ceux contenant un caoutchouc styrène-butadiène (SBR) en solution ou des mélanges homogènes de SBR et de caoutchouc butadiène (BR) en solution en combinaison avec de la silice ou un mélange homogène de silice/noir de carbone, peuvent avoir des applications dans les bandes de roulement pour voiture et véhicule utilitaire (PC/LT) pour une résistance réduite au roulement et une traction augmentée sur route humide. Une tendance récente consiste à passer aux véhicules électriques (VE). Outre le SBR, ou les mélanges homogènes de SBR/BR, des compositions comprenant du caoutchouc naturel et de la silice peuvent potentiellement être utilisées pour les composés de bande de roulement de PC/LT pour les pneus utilisés pour les VE, puisque le caoutchouc naturel est connu pour sa résistance à la déchirure et sa résistance mécanique élevées et la silice peut fournir une résistance réduite au roulement.
- [0018] Il existe, toutefois, un besoin de réduire la résistance au roulement des pneus pour prolonger la distance de conduite des VE. Comparativement aux pneus utilisés dans les véhicules à moteur à combustion interne, les pneus utilisés pour les VE sont soumis à une charge plus lourde et à un couple supérieur. De tels pneus peuvent présenter des contraintes mécaniques plus sévères et en conséquence, peuvent s'user plus rapidement. Il existe donc un besoin de développer de nouvelles compositions de bande de roulement pour pneus qui fournissent aux VE une résistance réduite au roulement tout en maintenant ou même en améliorant la performance d'usure de la bande de roulement.
- [0019] Les compositions de caoutchouc naturel/silice peuvent être un bon choix pour les composés et les pneus pour PC/LT utilisés pour les VE étant donné que le caoutchouc naturel est connu pour sa résistance à la déchirure et sa résistance mécanique élevées. Il existe des défis dans le développement de compositions de silice à base de caoutchouc naturel. Les composés de caoutchouc naturel/silice préparés à partir du procédé de mélange conventionnel peuvent présenter des propriétés de renforcement médiocres et peuvent montrer une performance d'usure de la bande de roulement détériorée comparativement aux composés de caoutchouc naturel/noir de carbone (par exemple, voir le brevet U.S. n° 9 758 645).
- [0020] La Publ. PCT n° WO 2020/247663 décrit des procédés de mélange avec un élastomère solide et une charge humide (par exemple, comprenant une charge et un

liquide) pour permettre au temps des mélanges discontinus et à la température d'être contrôlés au-delà de ce qui peut être obtenu avec les procédés de mélange par voie sèche connus. D'autres bénéfices peuvent être obtenus, tels que l'augmentation de la dispersion de la charge et/ou la facilitation des interactions caoutchouc-charge et/ou l'amélioration des propriétés des composés de caoutchouc comparativement aux mélanges maîtres mélangés de manière conventionnelle lorsqu'ils sont formulés et vulcanisés. Une ou plusieurs propriétés peuvent être améliorées, par exemple, le rapport de la contrainte de traction pour un allongement de 300 % à la contrainte pour un allongement de 100 % (M300/M100), et la tangente delta ( $\tan \delta$ ) mesurée à 60 °C. Un tel procédé de mélange par voie humide (mélange à un seul ou à plusieurs stades) peut être utilisé pour préparer des compositions élastomères, telles que des compositions à base de SBR, BR, caoutchouc naturel, par exemple, des compositions de caoutchouc naturel/silice, ayant le potentiel de propriétés de renforcement augmentées et/ou de perte d'hystérésis réduite à température élevée comparativement à des compositions de caoutchouc produites par des procédés de mélange par voie sèche.

[0021] Certains attributs de performance pour les pneus, tels que la performance de traction sur route humide ou d'adhérence sur route mouillée, peuvent être augmentés par l'incorporation de résines (par exemple, agents poisseux, résines de traction, résines thermoplastiques) dans la composition de caoutchouc. L'incorporation de résines dans certaines bandes de roulement pour voiture et camion contenant du BR, optionnellement en combinaison avec du SBR et/ou du NR, peut résulter en une performance d'usure améliorée sans compromettre la traction sur route humide.

[0022] Sont ici divulgués des procédés pour mélanger une charge humide, un élastomère solide, et une ou plusieurs résines. Sont également divulgués des composites et des vulcanisats produits à partir de tels procédés. Généralement pour les pneus, il existe une corrélation entre les propriétés telles que la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et la performance d'adhérence sur route mouillée. Certaines résines ayant des valeurs  $T_g$  appropriées peuvent être sélectionnées pour modifier les propriétés viscoélastiques de la composition de caoutchouc et optimiser les attributs de performance tels que la performance d'adhérence sur route mouillée. Les procédés pour incorporer des résines dans une méthode de mélange par voie humide peuvent potentiellement produire des compositions élastomères qui peuvent conduire à des bandes de roulement de pneus pour voiture et véhicule utilitaire ayant une usure de la bande de roulement améliorée et/ou une résistance réduite au roulement.

[0023] Un aspect porte sur des méthodes pour fabriquer un composite comprenant :

- a. le chargement d'un mélangeur avec au moins un élastomère solide, une charge humide comprenant une charge et un liquide présent en une quantité d'au moins 15 % en poids sur la base du poids total de la charge humide, et

- une résine ;
- b. dans une ou plusieurs étapes de mélange, le mélange du au moins un élastomère solide, de la charge humide et de la résine pour former un mélange, et l'élimination d'au moins une partie du liquide du mélange par évaporation ; et
  - c. l'évacuation, du mélangeur, du composite comprenant la charge dispersée dans l'élastomère à une charge d'au moins 20 pce, dans laquelle le composite a une teneur en liquide de pas plus de 10 % en poids sur la base du poids total dudit composite.

[0024] Le composite formé par les méthodes divulguées ici peut être considéré comme un mélange non durci de charge(s) et d'élastomère(s), par exemple, un mélange non durci de charge(s), d'élastomère(s) et de résine(s). Le composite formé peut être considéré comme un mélange ou un mélange maître. Le composite formé peut être, en option, un produit intermédiaire qui peut être utilisé dans une formulation de caoutchouc et un ou plusieurs procédés de vulcanisation ultérieurs. Le composite, avant la formulation et la vulcanisation, peut également être soumis à des procédés additionnels, tels qu'une ou plusieurs étapes de maintien à température ou étape(s) de mélange supplémentaire(s), une ou plusieurs étapes de séchage additionnelles, une ou plusieurs étapes d'extrusion, une ou plusieurs étapes de calandrage, une ou plusieurs étapes de laminage, une ou plusieurs étapes de granulation, une ou plusieurs étapes de mise en balles, une ou plusieurs étapes d'extrusion par évacuation à double vis, ou une ou plusieurs étapes de travail de caoutchouc pour obtenir un composé de caoutchouc ou un article en caoutchouc.

[0025] Tel que précisé ici, les résines peuvent influencer les propriétés viscoélastiques de la composition de caoutchouc et peuvent augmenter les propriétés telles que la performance de traction sur route humide. Les résines divulguées ici sont sélectionnées pour leur compatibilité avec l'élastomère solide ainsi que l'application souhaitée. Les résines peuvent être un solide ayant certaines propriétés souhaitées de température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et de point de ramollissement. La  $T_g$  de la résine peut être sélectionnée pour modifier la  $T_g$  du composite résultant et en conséquence du composé de caoutchouc (vulcanisé). En option, la  $T_g$  appropriée pour les résines à incorporer dans les procédés divulgués peut être d'au moins 25 °C, au moins 30 °C, au moins 35 °C, au moins 40 °C ou au moins 50 °C, ou peut aller de 25 °C à 110 °C, de 35 °C à 110 °C, de 40 °C à 110 °C, de 25 °C à 100 °C, de 35 °C à 100 °C, de 40 °C à 100 °C, de 25 °C à 90 °C, de 35 °C à 90 °C, de 40 °C à 90 °C, de 25 °C à 80 °C, de 35 °C à 80 °C, de 40 °C à 80 °C, de 25 °C à 70 °C, de 35 °C à 70 °C, de 40 °C à 70 °C, de 25 °C à 65 °C, de 35 °C à 65 °C, ou de 40 °C à 65 °C.

[0026] Une autre considération outre la  $T_g$  est le point de ramollissement de la résine, qui

peut également affecter la viscoélasticité. Les points de ramollissement sont généralement définis comme étant la température à laquelle la résine passe d'un matériau fragile ou à viscosité élevée à un liquide plus malléable et moins visqueux. Le point de ramollissement des résines peut être déterminé avec un appareil à bille et anneau, tel qu'exposé dans l'ASTM E-28 (points de ramollissement par bille et anneau). Les points de ramollissement appropriés pour les résines sont d'au moins 50 °C, au moins 60 °C, au moins 70 °C, ou peuvent aller de 50 °C à 150 °C, de 60 °C à 150 °C, de 70 °C à 150 °C, de 80 °C à 150 °C, de 50 °C à 125 °C, de 60 °C à 125 °C, de 70 °C à 125 °C, de 80 °C à 125 °C, de 50 °C à 110 °C, de 60 °C à 110 °C, de 70 °C à 110 °C, ou de 80 °C à 110 °C, déterminés selon l'ASTM E-28. La résine peut être compatible ou incompatible avec l'élastomère dans la composition en fonction de l'attribut de performance souhaité.

[0027] Les résines peuvent être sélectionnées sur la base de l'application et/ou du type d'élastomère. De nombreux types de résine sont disponibles, tels que les résines dérivées de craquage du pétrole, de matières premières ligneuses, etc. Les résines hydrocarbonées sont produites à partir de matières premières de pétrole et peuvent être des résines à base aliphatique ou aromatique. Les résines aliphatiques incluent les résines en C5 ayant des monomères comportant cinq atomes de carbone. Les résines aromatiques incluent les résines en C9 contenant des monomères aromatiques comportant neuf atomes de carbone ou un mélange de monomères aromatiques en C8-C10. Les résines en C5/C9 sont des résines aliphatiques et aromatiques puisqu'elles comportent à la fois des comonomères en C5 et en C9. Dans les applications de pneu, les résines en C5, en C9 et en C5/C9 peuvent être utilisées pour augmenter la performance d'adhérence sur route mouillée. Les résines en C5, en C9 et en C5/C9 disponibles dans le commerce incluent, par exemple, les résines vendues sous le nom commercial résines Impera™ ou résines Picco™, telles que la résine Impera™ R1607 (en C5), la résine Impera™ G1750 (en C9), et la résine Impera™ D1606 (en C5/C9) (Eastman Chemical Co). Les résines de colophane sont dérivées de, par exemple, sources ligneuses (par exemple, arbres) ou de procédés de fabrication de papier. Les résines de colophane disponibles dans le commerce incluent, par exemple, les résines vendues sous le nom commercial résines Permalyn™, telles que la résine Permalyn™ 5095 (Eastman Chemical Co). Les résines de terpène sont produites à partir de matières premières de terpène (par exemple, à partir de bois, térébenthine, etc.). Les résines de terpène peuvent être modifiées par des groupes aromatiques, par exemple, des monomères en C9, pour former des résines de terpène modifiées par des groupes aromatiques. Les résines de colophane, de terpène, et de terpène modifiées par des groupes aromatiques peuvent augmenter la performance d'adhérence sur route mouillée et l'aptitude au changement de direction. D'autres résines appropriées

peuvent être formées par dimérisation de cyclopentadiènes (résines de dicyclopentadiène), ou par condensation d'alkylphénols et de formaldéhyde (résines d'alkylphénol), ou par condensation d'alkylphénol et d'acétylène. Des combinaisons de différents types de résine peuvent également être utilisées. Des résines appropriées pour les applications de pneu et à base d'autres élastomères se trouvent également dans les brevets U.S. n° 10 738 178, 10 745 545, et la Publ. de brevet U.S.

n° 2015/0283854. En option, la résine peut être choisie parmi une ou plusieurs de résines en C5, de résines en C5/C9, de résines en C9, de résines de colophane, de résines de terpène, de résines de terpène modifiées par des groupes aromatiques, de résines de dicyclopentadiène, de résines d'alkylphénol, et de combinaisons (par exemple, mélanges homogènes, mélanges) de celles-ci.

[0028] La charge de résine (par exemple, quantité de résine chargée dans le mélangeur ou quantité de résine présente dans le composite) peut être d'au moins 5 pce, au moins 10 pce, au moins 20 pce, par exemple, une quantité allant de 5 pce à 100 pce, par exemple, de 5 pce à 75 pce, de 5 pce à 50 pce, de 5 pce à 25 pce, de 5 pce à 20 pce, ou de 5 pce à 15 pce.

[0029] Les méthodes pour préparer un composite incluent l'étape de chargement ou d'introduction dans un mélangeur d'au moins un élastomère solide (un ou plusieurs élastomères solides) et d'une charge humide. La combinaison de l'élastomère solide avec la charge humide forme un mélange pendant l'étape (les étapes) de mélange. La méthode inclut en outre, dans une ou plusieurs étapes de mélange, la réalisation dudit mélange dans laquelle au moins une partie du liquide est éliminée par évaporation ou un procédé d'évaporation qui se produit pendant le mélange. Le liquide de la charge humide est capable d'être éliminé par évaporation (et au moins une partie est capable d'être éliminée dans les conditions de mélange revendiquées) et peut être un liquide volatil, par exemple, volatil à des températures de mélange en masse. Par exemple, un liquide volatil peut être distingué d'huiles (par exemple, huiles de dilution, huiles de traitement) qui peuvent être présentes pendant au moins une partie du mélange étant donné que de telles huiles sont censées être présentes dans le composite qui est évacué et ainsi, ne s'évaporent pas pendant une partie substantielle du temps de mélange.

[0030] La charge chargée dans le mélangeur comprend une charge humide. Dans leur état sec, les charges peuvent contenir des quantités nulles ou petites de liquide (par exemple eau ou humidité) adsorbées à leur surface. Par exemple, le noir de carbone peut avoir 0 % en poids, ou 0,1 % en poids à 1 % en poids ou jusqu'à 3 % en poids ou jusqu'à 4 % en poids de liquide et la silice précipitée peut avoir une teneur en liquide (par exemple, eau ou humidité) de 4 % en poids à 7 % en poids de liquide, par exemple, de 4 % en poids à 6 % en poids de liquide. De telles charges sont appelées ici charges sèches ou non humidifiées. Dans certaines conditions, par exemple, des

conditions d'humidité élevée, la silice peut avoir une teneur en eau ou en humidité aussi élevée que 10 %. En option, la charge sèche a une teneur en liquide de pas plus de 10 % en poids (par exemple, allant de 4 % en poids à 10 % en poids) par rapport au poids total de charge et de liquide. Dans d'autres options, la charge sèche a une teneur en liquide de pas plus de 8 % en poids (par exemple, allant de 4 % en poids à 8 % en poids), pas plus de 7 % en poids, pas plus de 6 % en poids, pas plus de 5 % en poids, pas plus de 4 % en poids, pas plus de 3 % en poids, pas plus de 2 % en poids, ou pas plus de 1 % en poids. Par exemple, la charge est de la silice et a une teneur en liquide (par exemple, eau) de pas plus de 10 % en poids (par exemple, allant de 4 % en poids à 10 % en poids), ou pas plus de 6 % en poids.

[0031] Pour les présentes charges humides, un liquide ou un liquide additionnel peut être ajouté à la charge et est présent sur une partie substantielle ou sensiblement toutes les surfaces de la charge, qui peuvent inclure les surfaces internes ou les pores accessibles au liquide. Ainsi, un liquide en quantité suffisante est fourni pour humidifier une partie substantielle ou sensiblement toutes les surfaces de la charge avant le mélange avec l'élastomère solide. Pendant le mélange, au moins une partie du liquide peut également être éliminée par évaporation tandis que la charge humide est dispersée dans l'élastomère solide, et les surfaces de la charge peuvent alors devenir disponibles pour interagir avec l'élastomère solide. La charge humide peut avoir une teneur en liquide d'au moins 15 % en poids ou au moins 20 % en poids par rapport au poids total de la charge humide, par exemple, au moins 25 %, au moins 30 %, au moins 40 %, au moins 50 % en poids, ou de 20 % à 99 %, de 20 % à 95 %, de 20 % à 90 %, de 20 % à 80 %, de 20 % à 70 %, de 20 % à 60 %, de 30 % à 99 %, de 30 % à 95 %, de 30 % à 90 %, de 30 % à 80 %, de 30 % à 70 %, de 30 % à 60 %, de 40 % à 99 %, de 40 % à 95 %, de 40 % à 90 %, de 40 % à 80 %, de 40 % à 70 %, de 40 % à 60 %, de 45 % à 99 %, de 45 % à 95 %, de 45 % à 90 %, de 45 % à 80 %, de 45 % à 70 %, de 45 % à 60 %, de 50 % à 99 %, de 50 % à 95 %, de 50 % à 90 %, de 50 % à 80 %, de 50 % à 70 %, ou de 50 % à 60 % en poids, par rapport au poids total de la charge humide. La teneur en liquide de la charge peut être exprimée en pourcentage en poids :  $100 * \frac{\text{masse de liquide}}{\text{masse de liquide} + \text{masse de charge sèche}}$ . En tant qu'autre option, la quantité de liquide peut être déterminée sur la base de l'indice d'adsorption d'huile (OAN) de la charge, où OAN est déterminé sur la base de l'ASTM D2414. L'OAN est une mesure de la structure de la charge et peut être utilisé dans la détermination de la quantité de liquide pour humidifier la charge. Par exemple, une charge humide telle qu'un noir de carbone humide, une silice humide (par exemple, silice précipitée), ou du noir de carbone humide traité au silicium peut avoir une teneur en liquide déterminée selon l'équation :  $k * \frac{\text{OAN}}{100 + \text{OAN}} * 100$ . Dans un mode de réalisation, k va de 0,3 à 1,1, ou de 0,5 à 1,05, ou de 0,6 à 1,1, ou de 0,7 à 1,1, ou de 0,8 à 1,1, ou de 0,9 à

1,1, ou de 0,6 à 1,0, ou de 0,7 à 1,0, ou de 0,8 à 1,0, ou de 0,8 à 1,05, ou de 0,9 à 1,0, ou de 0,95 à 1, ou de 0,95 à 1,1, ou de 1,0 à 1,1. En option, la charge humide a une teneur en liquide allant de 20 % à 80 %, de 30 % à 70 %, de 30 % à 60 %, de 40 % à 70 %, ou de 40 % à 60 %.

[0032] En option, la charge humide a la consistance d'un solide. En option, une charge sèche est humidifiée seulement dans une mesure telle que la charge humide résultante maintient la forme d'une poudre, de particules, d'une pastille, d'un gâteau ou d'une pâte, ou une consistance similaire et/ou a l'aspect d'une poudre, de particules, d'une pastille, d'un gâteau ou d'une pâte. La charge humide ne s'écoule pas comme un liquide (à zéro contrainte appliquée). En option, la charge humide peut maintenir une forme à 25 °C lorsqu'elle est moulée dans une telle forme, que ce soit les particules individuelles, les agglomérats, les pastilles, les gâteaux ou les pâtes. La charge humide n'est pas un composite fabriqué par un procédé de mélange maître liquide et n'est pas un autre composite prémélangé de manière homogène de charge dispersée dans un élastomère solide (à partir d'un élastomère dans un état liquide) dans lequel l'élastomère est la phase continue. La charge humide n'est pas une suspension épaisse de charge et n'a pas la consistance d'un liquide ou d'une suspension épaisse.

[0033] Le liquide utilisé pour humidifier la charge peut être, ou inclure, un liquide aqueux, tel que, mais sans s'y limiter, de l'eau. Le liquide peut inclure au moins un autre composant, tel que, mais sans s'y limiter, une (des) base(s), un (des) acide(s), un (des) sel(s), un (des) solvant(s), un (des) tensioactif(s), un (des) agent(s) de couplage (par exemple, si la charge comprend en outre de la silice), et/ou un (des) auxiliaire(s) de traitement et/ou toutes combinaisons de ceux-ci. Des exemples plus spécifiques du composant sont NaOH, KOH, l'acide acétique, l'acide formique, l'acide citrique, l'acide phosphorique, l'acide sulfurique, ou toutes combinaisons de ceux-ci. Par exemple, la base peut être choisie parmi le NaOH, le KOH, et les mélanges de ceux-ci, ou les acides peuvent être choisis parmi l'acide acétique, l'acide formique, l'acide citrique, l'acide phosphorique ou l'acide sulfurique, et les combinaisons de ceux-ci. Le liquide peut être ou inclure un (des) solvant(s) qui est (sont) immiscible(s) à l'élastomère utilisé (par exemple, alcools tels que l'éthanol). En variante, le liquide est constitué d'environ 80 % en poids à 100 % en poids d'eau ou de 90 % en poids à 99 % en poids d'eau sur la base du poids total du liquide.

[0034] Dans les méthodes divulguées ici, au moins l'élastomère solide, la charge humide et la résine sont chargés (par exemple alimentés, introduits) dans le mélangeur. Le chargement de l'élastomère solide et/ou de la charge et/ou de la résine peut se produire en un ou de multiples étapes ou ajouts. Le chargement peut se produire de toute façon incluant, mais sans s'y limiter, le transport, le dosage, le déversement et/ou l'alimentation dans un écoulement discontinu, semi-continu ou continu de l'élastomère

solide et de la charge humide dans le mélangeur. L'élastomère solide et la charge humide ne sont pas introduits en tant que prémélange au mélangeur, dans lequel le prémélange a été préparé par un moyen autre que la combinaison de l'élastomère solide et de la charge humide. L'élastomère solide et la charge humide peuvent être ajoutés ensemble mais pas en tant que mélange préparé par un moyen autre que la combinaison de l'élastomère solide et de la charge humide (par exemple, pas où la charge humide est pré-dispersée dans l'élastomère par un moyen autre que la combinaison de l'élastomère solide et de la charge humide, dans laquelle l'élastomère est la phase continue). Un mélange ou un prémélange ou un prémélange homogène d'un élastomère solide, d'une charge humide et d'une résine peut être chargé dans le mélangeur et peut être préparé par tout nombre de méthodes connues, par exemple, dans un mélangeur ou un réservoir.

[0035] Le chargement de l'élastomère solide, de la charge humide et de la résine peut se produire en une seule fois, ou séquentiellement, et peut se produire dans toute séquence. Le chargement peut comprendre des charges séparées de l'élastomère solide, de la résine et de la charge humide. En variante, le chargement peut comprendre le chargement d'un mélange comprenant la charge humide et la résine. Par exemple, (a) tout l'élastomère solide ajouté en premier, (b) toute la charge humide ajoutée en première, (c) tout l'élastomère solide ajouté en premier avec une partie de charge humide et de résine suivi de l'ajout d'une ou plusieurs parties restantes de charge humide et de résine, (d) une partie d'élastomère solide ajoutée et ensuite une partie de charge humide et/ou de résine ajoutée, (e) au moins une partie de la charge humide est ajoutée en première suivie d'au moins une partie de l'élastomère solide et/ou au moins une partie de la résine, (f) en même temps ou environ en même temps, une partie d'élastomère solide, une partie de charge humide, et une partie de résine sont ajoutées en tant que charges séparées dans le mélangeur, ou (g) au moins une partie d'élastomère solide et au moins une partie de charge humide sont ajoutées dans n'importe quel ordre et dans une ou plusieurs parties, le mélange de la au moins une partie de l'élastomère solide et d'au moins une partie de charge humide, le chargement du mélangeur avec au moins une partie de résine, et le mélange de l'élastomère solide, de la charge humide et de la résine pour former le mélange.

[0036] D'autres méthodes applicables de chargement du mélangeur avec l'élastomère solide et la charge humide sont divulguées dans la Publ. PCT n° WO 2020/247663.

[0037] En ce qui concerne un mélange comprenant la charge humide et la résine, le mélange peut être un mélange particulière de charge humide et de résine, par exemple, une poudre. La résine peut être revêtue sur ou combinée à la charge humide par solution ou par dispersion, par exemple, solution aqueuse ou dispersion aqueuse. La poudre peut être chargée dans le mélangeur telle quelle, ou peut être formée en une pastille, à

savoir, une pastille qui est un mélange comprenant la résine. En tant qu'autre option, une solution ou une dispersion contenant la résine peut être combinée à la charge (par exemple, noir de carbone floconneux, silice, noir de carbone traité au silicium, et/ou autres types de charge). Outre la combinaison, la solution peut également humidifier la charge pour former la charge humide. La charge humide résultante peut alors être alimentée à une pastilleuse à broche et mise sous forme de pastilles par l'intermédiaire des méthodes divulguées ici.

[0038] La charge en général, peut être toute charge conventionnelle utilisée avec des élastomères telle que des charges renforçantes incluant, mais sans s'y limiter, le noir de carbone, la silice, une charge comprenant du noir de carbone, une charge comprenant de la silice, et/ou toutes combinaisons de ceux-ci. La charge peut être sous forme particulière ou fibreuse ou de plaques. Par exemple, une charge particulière est faite de corps discrets. De telles charges peuvent souvent avoir un rapport de dimensions (par exemple, longueur au diamètre) de 3:1 ou moins, ou de 2:1 ou moins, ou de 1,5:1 ou moins. Les charges fibreuses peuvent avoir un rapport de dimensions de, par exemple, 2:1 ou plus, 3:1 ou plus, 4:1 ou plus, ou supérieur. Typiquement, les charges utilisées pour renforcer les élastomères ont des dimensions qui sont microscopiques (par exemple, centaines de microns ou moins) ou nanométriques (par exemple, moins de 1 micron). Dans le cas du noir de carbone, les corps discrets de noir de carbone particulière font référence aux agrégats ou agglomérats formés à partir de particules primaires, et non aux particules primaires elles-mêmes. Dans d'autres modes de réalisation, la charge peut avoir une structure en forme de plaques telle que des graphènes et des oxydes de graphène réduits.

[0039] La charge peut être choisie parmi les matériaux carbonés, le noir de carbone, la silice, la nanocellulose, la lignine, les argiles, les nanoargiles, les oxydes de métal, les carbonates de métal, le carbone de pyrolyse, le carbone régénéré, le noir de carbone récupéré (par exemple, tel que défini dans l'ASTM D8178-19, rCB), les graphènes, les oxydes de graphène, l'oxyde de graphène réduit (par exemple, filets d'oxyde de graphène réduit tels que divulgués dans la Publ. PCT n° WO 2019/070514A1), ou les granules d'oxyde de graphène réduit densifiés (tel que divulgué dans la Dema. Prov. U.S. n° 62/857 296, déposée le 5 juin 2019, et la Publ. PCT n° 2020/247681), les nanotubes de carbone, les nanotubes de carbone à simple paroi, les nanotubes de carbone à multiples parois, ou les combinaisons de ceux-ci, ou les matériaux revêtus correspondants (par exemple, noir de carbone traité au silicium) ou les matériaux traités chimiquement de ceux-ci (par exemple, noir de carbone traité chimiquement). Les autres charges appropriées incluent les nanostructures de carbone (CNS, CNS singulier), une pluralité de nanotubes de carbone (CNT) qui sont réticulés dans une structure polymère en étant ramifiés, par exemple, d'une façon dendrimérique, in-

terdigitée, enchevêtrée et/ou partageant des parois communes les uns avec les autres. Des charges de CNS sont décrites dans le brevet U.S. n° 9 447 259, et la Dema. PCT n° PCT/US2021/027814. Des mélanges homogènes de charges peuvent également être utilisés, par exemple, des mélanges homogènes de silice et de noir de carbone, de silice et de noir de carbone traité au silicium, et de noir de carbone et de noir de carbone traité au silicium. La charge peut être traitée chimiquement (par exemple noir de carbone traité chimiquement, silice traitée chimiquement, noir de carbone traité au silicium) et/ou modifiée chimiquement. La charge peut être ou inclure du noir de carbone ayant un (des) groupe(s) organique(s) attaché(s). La charge peut avoir un ou plusieurs revêtements présents sur la charge (par exemple matériaux revêtus de silicium, matériau revêtu de silice, matériau revêtu de carbone). La charge peut être oxydée et/ou avoir d'autres traitements de surface. Il n'existe pas de limitation par rapport au type de charge (par exemple, silice, noir de carbone, ou autre charge) qui peut être utilisé.

[0040] Tel que mentionné précédemment, des charges fibreuses peuvent également être incorporées dans les méthodes divulguées ici, y compris des fibres naturelles, des fibres semi-synthétiques et/ou des fibres synthétiques (par exemple, nanofilaments de carbone), telles que des fibres courtes divulguées dans la Publ. PCT n° WO 2021/153643. Les autres charges fibreuses incluent la pulpe de poly(p-phénylène téréphalamide), disponible dans le commerce sous le nom de pulpe Kevlar® (Du Pont).

[0041] Les autres charges appropriées incluent les matériaux biosourcés ou d'origine biologique (dérivés de sources biologiques), les matériaux recyclés, ou les autres charges considérées comme étant renouvelables ou durables incluent le carbone hydrothermal (HTC, où la charge comprend de la lignine qui a été traitée par carbonisation hydrothermale telle que décrite dans les brevets U.S. n° 10 035 957 et 10 428 218), la silice de balle de riz, le carbone de pyrolyse du méthane, les particules d'amidon de cellulose nanocristalline, les polysaccharides, les glucanes, les dextrans, la cellulose microfibrillée, les particules de polysaccharide modifié, l'amidon, la terre siliceuse, la poudrette de caoutchouc, et la poudrette de caoutchouc fonctionnalisée. Les polysaccharides modifiés donnés à titre d'exemple incluent ceux décrits dans les publications de brevet U.S. n° 2020/0181370 et 2020/0190270. Par exemple, les polysaccharides peuvent être choisis parmi : le poly alpha-1,3-glucane ; le poly alpha-1,3-1,6-glucane ; un polymère d'alpha-(1,3-glucane) insoluble dans l'eau ayant 90 % ou plus de liaisons  $\alpha$ -1,3-glycosidiques, moins de 1 % en poids de points de ramification alpha-1,3,6-glycosidiques, et un degré de polymérisation moyen en nombre dans la plage de 55 à 10 000 ; le dextrane ; une composition comprenant un composé poly alpha-1,3-glucane ester ; et une cellulose insoluble dans l'eau ayant un degré de polymérisation moyen en poids (DPw) d'environ 10 à environ 1000 et une structure

cristalline de cellulose II.

- [0042] Le noir de carbone peut être un noir de fourneau, un noir de gaz, un noir thermique, un noir d'acétylène, ou un noir de fumée, un noir de plasma, un noir de carbone récupéré (par exemple, tel que défini dans l'ASTM D8178-19), ou un produit carboné contenant des espèces contenant du silicium et/ou des espèces contenant des métaux et autres. Le noir de carbone utilisé dans l'une quelconque des méthodes divulguées ici peut être tout grade de noirs de carbone renforçants et noirs de carbone semi-renforçants. Les exemples de grades renforçants de grade ASTM sont les noirs de carbone N110, N121, N134, N220, N231, N234, N299, N326, N330, N339, N347, N351, N358 et N375. Les exemples de grades semi-renforçants de grade ASTM sont les noirs de carbone N539, N550, N650, N660, N683, N762, N765, N774, N787, N990 et/ou les noirs thermiques de grade N990.
- [0043] Le noir de carbone peut avoir toute surface d'épaisseur statistique (STSA) telle qu'allant de 20 m<sup>2</sup>/g à 250 m<sup>2</sup>/g ou supérieure. La STSA (surface d'épaisseur statistique) est déterminée sur la base de la Procédure d'essai ASTM D-5816 (mesurée par adsorption d'azote). Le noir de carbone peut avoir un indice d'absorption d'huile comprimée (COAN) allant d'environ 30 ml/100 g à environ 150 ml/100 g. L'indice d'absorption d'huile comprimée (COAN) est déterminé selon l'ASTM D3493. En option, le noir de carbone peut avoir une STSA allant de 20 m<sup>2</sup>/g à 180 m<sup>2</sup>/g, ou de 60 m<sup>2</sup>/g à 150 m<sup>2</sup>/g avec un COAN allant de 40 ml/100 g à 115 ml/100 g ou de 70 ml/100 g à 115 ml/100 g.
- [0044] Tel que précisé, le noir de carbone peut être un noir de caoutchouc, et notamment un grade renforçant de noir de carbone ou un grade semi-renforçant de noir de carbone. Les noirs de carbone vendus sous les marques Regal<sup>®</sup>, Black Pearls<sup>®</sup>, Spheron<sup>®</sup>, Sterling<sup>®</sup>, Propel<sup>®</sup>, Endure<sup>®</sup> et Vulcan<sup>®</sup> disponibles auprès de Cabot Corporation, les marques Raven<sup>®</sup>, Statex<sup>®</sup>, Furnex<sup>®</sup> et Neotex<sup>®</sup> et les lignes CD et HV disponibles auprès de Birla Carbon (anciennement disponibles auprès de Columbian Chemicals), et les marques Corax<sup>®</sup>, Durax<sup>®</sup>, Ecorax<sup>®</sup> et Purex<sup>®</sup> et la ligne CK disponible auprès de Orion Engineered Carbons (anciennement Evonik et Degussa Industries), et d'autres charges appropriées pour une utilisation dans les applications de caoutchouc ou de pneu, peuvent également être exploitées pour une utilisation avec diverses mises en œuvre. Les noirs de carbone fonctionnalisés appropriés chimiquement incluent ceux divulgués dans le WO 96/18688 et l'US2013/0165560. Les mélanges de n'importe lesquels de ces noirs de carbone peuvent être employés. Les noirs de carbone ayant des surfaces et des structures au-delà des grades ASTM et des valeurs types sélectionnées pour le mélange avec le caoutchouc, tels que ceux décrits dans la Publ. de demande de brevet U.S. n° 2018/0282523, peuvent être utilisés dans la charge humide et dans le composite fabriqué par l'une quelconque des méthodes divulguées ici.



d'environ 40 % à environ 65 %, d'environ 45 % à environ 65 %, d'environ 50 % à environ 65 %, d'environ 30 % à environ 60 % en poids, d'environ 40 % à environ 60 %, d'environ 45 % à environ 60 %, ou d'environ 50 % à environ 60 % en poids, sur la base du poids de la charge humide totale ou sur la base du poids de simplement la silice humide présente.

[0047] Typiquement la silice (par exemple, particules de silice) ont une teneur en silice d'au moins 20 % en poids, au moins 25 % en poids, au moins 30 % en poids, au moins 35 % en poids, au moins 40 % en poids, au moins 50 % en poids, au moins 60 % en poids, au moins 70 % en poids, au moins 80 % en poids, au moins 90 % en poids, ou presque 100 % en poids ou 100 % en poids, ou d'environ 20 % en poids à environ 100 % en poids, tous sur la base du poids total de la particule. L'une quelconque de la (des) silice(s) peut être chimiquement fonctionnalisée, de manière à avoir des groupes chimiques attachés ou adsorbés, tels que des groupes organiques attachés ou adsorbés. Toute combinaison de silice(s) peut être utilisée. La silice peut être en partie ou entièrement une silice ayant une surface hydrophobe, qui peut être une silice qui est hydrophobe ou une silice qui devient hydrophobe en rendant la surface de la silice hydrophobe par traitement (par exemple, traitement chimique). La surface hydrophobe peut être obtenue en modifiant chimiquement la particule de silice avec des silanes hydrophobants sans groupes ioniques, par exemple, du bis-triéthoxysilylpropyltétrasulfure. Des particules de silice traitées pour avoir une surface hydrophobe appropriées pour une utilisation ici peuvent être obtenues à partir de sources commerciales, telles que la silice Agilon® 454 et la silice Agilon® 400, de PPG Industries. De la silice ayant une faible densité de silanol en surface, par exemple, de la silice obtenue par déshydroxylation à des températures supérieures à 150 °C par l'intermédiaire de, par exemple, un procédé de calcination, peut être utilisée ici. Une forme intermédiaire de silice obtenue à partir d'un procédé de précipitation sous forme de gâteau ou de pâte, sans séchage (une silice jamais séchée) peut être ajoutée directement dans un mélangeur en tant que charge humide, supprimant ainsi les étapes complexes de séchage et autres traitements en aval utilisées dans la fabrication conventionnelle de silices précipitées.

[0048] Le noir de carbone peut être un agrégat à plusieurs phases comprenant au moins une phase de carbone et au moins une phase d'une espèce contenant un métal ou une phase d'une espèce contenant du silicium, à savoir, du noir de carbone traité au silicium. Dans le noir de carbone traité au silicium, une espèce contenant du silicium, telle qu'un oxyde ou un carbure de silicium, est répartie à travers au moins une partie de l'agrégat de noir de carbone en tant que partie intrinsèque du noir de carbone. Les noirs de carbone traités au silicium ne sont pas des agrégats de noir de carbone qui ont été revêtus ou bien modifiés, mais représentent en fait des particules d'agrégat à deux

phases. Une phase est du carbone, qui sera toujours présent en tant que carbone cristallite graphitique et/ou amorphe, tandis que la deuxième phase est de la silice, et possiblement d'autres espèces contenant du silicium). Ainsi, la phase d'une espèce contenant du silicium du noir de carbone traité au silicium est une partie intrinsèque de l'agrégat, répartie à travers au moins une partie de l'agrégat. Les noirs de carbone traités au silicium Ecoblack™ sont disponibles auprès de Cabot Corporation. La fabrication et les propriétés de ces noirs de carbone traités au silicium sont décrites dans le brevet U.S. n° 6 028 137.

[0049] Le noir de carbone traité au silicium peut inclure des régions contenant du silicium principalement au niveau de la surface de l'agrégat du noir de carbone, mais faisant toujours partie du noir de carbone et/ou le noir de carbone traité au silicium peut inclure des régions contenant du silicium réparties à travers l'agrégat de noir de carbone. Le noir de carbone traité au silicium peut être oxydé. Le noir de carbone traité au silicium peut contenir d'environ 0,1 % à environ 50 % de silicium en poids, par exemple, d'environ 0,1 % à environ 46,6 %, d'environ 0,1 % à environ 46 %, d'environ 0,1 % à environ 45 %, d'environ 0,1 % à environ 40 %, d'environ 0,1 % à environ 35 %, d'environ 0,1 % à environ 30 %, d'environ 0,1 % à environ 25 %, d'environ 0,1 % à environ 20 %, d'environ 0,1 % à environ 15 %, d'environ 0,1 % à environ 10 %, d'environ 0,1 % à environ 5 %, ou d'environ 0,1 % à environ 2 % en poids, sur la base du poids du noir de carbone traité au silicium. Ces quantités peuvent être d'environ 0,5 % en poids à environ 25 % en poids, d'environ 1 % en poids à environ 15 % en poids de silicium, d'environ 2 % en poids à environ 10 % en poids, d'environ 3 % en poids à environ 8 % en poids, d'environ 4 % en poids à environ 5 % en poids ou à environ 6 % en poids, tous sur la base du poids du noir de carbone traité au silicium.

[0050] Dans tout mode de réalisation et dans toute étape, un agent de couplage peut être introduit dans l'une quelconque des étapes (ou dans de multiples étapes ou à de multiples emplacements) tant que l'agent de couplage a une opportunité de devenir dispersé dans le composite. L'agent de couplage peut être ou inclure un ou plusieurs agents de couplage silane, un ou plusieurs agents de couplage zirconate, un ou plusieurs agents de couplage titanate, un ou plusieurs agents de couplage nitro, ou toute combinaison de ceux-ci. L'agent de couplage peut être ou inclure du bis(3-triéthoxysilylpropyl)tétrasilfane (par exemple, Si 69 de Evonik Industries, Struktol SCA98 de Struktol Company), du bis(3-triéthoxysilylpropyl)disulfane (par exemple, Si 75 et Si 266 de Evonik Industries, Struktol SCA985 de Struktol Company), du 3-thiocyanatopropyl-triéthoxy silane (par exemple, Si 264 de Evonik Industries), du gamma-mercaptopropyl-triméthoxy silane (par exemple, VP Si 163 de Evonik Industries, Struktol SCA989 de Struktol Company), du gamma-mer-

captopropyl-triéthoxy silane (par exemple, VP Si 263 de Evonik Industries), du di-néoalcanolatodi(3-mercapto) propionato-O,N,N'-bis(2-méthyl-2-nitropropyl)-1,6-diaminohexane de zirconium, de l'octanéthioate de S-(3-(triéthoxysilyl)propyle) (par exemple, agent de couplage NXT de Momentive, Friendly, WV), et/ou des agents de couplage qui sont chimiquement similaires ou qui ont un ou plusieurs des mêmes groupes chimiques. Les exemples spécifiques additionnels d'agents de couplage, par noms commerciaux, incluent, mais sans s'y limiter, VP Si 363 de Evonik Industries, et les silanes NXT Z et NXT Z-50 de Momentive. D'autres composés qui peuvent fonctionner en tant qu'agents de couplage incluent les composés ayant un radical nitroxyde, par exemple, TEMPO (radical 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy), tel que divulgué dans les brevets U.S. n° 6 084 015, 6 194 509, 8 584 725, et la Publ. U.S. n° 2009/0292044, ou l'oxyde de nitrile, la nitrile imine et les composés 1,3-dipolaires de nitronne, tels que divulgués dans les brevets U.S. n° 10 239 971, 10 202 471, 10 787 471, et la Publ. U.S. n° 2020/0362139. Les agents de couplage décrits ici pourraient être utilisés pour fournir une modification de la surface hydrophobe de la silice (silice précouplée ou prétraitée) avant de l'utiliser dans l'un quelconque des procédés divulgués ici. Il convient d'apprécier que toute combinaison d'élastomères, d'additifs et de composite additionnel peut être ajoutée au composite élastomère, par exemple dans un appareil de formulation.

[0051] En tant qu'autre option, le mélange (par exemple, où la charge comprend de la silice et/ou du noir de carbone traité au silicium) peut être effectué sans agents de couplage. Optionnellement, un agent de revêtement (agent de revêtement de charge) peut être introduit dans l'une quelconque des étapes (ou dans de multiples étapes ou emplacements) avant l'évacuation. Des méthodes de mélange sans agents de couplage et/ou avec agents de revêtement, y compris des agents de revêtement donnés à titre d'exemple, sont divulgués dans la Publication PCT n° WO 2022/125675.

[0052] En option, la charge humide peut être générée dans le mélangeur, par exemple, une charge sèche est introduite dans le mélangeur et humidifiée en ajoutant le liquide (par exemple, eau, soit séquentiellement soit simultanément soit presque simultanément) pour former la charge humide dans le mélangeur, et ensuite l'élastomère solide peut être ajouté au mélangeur. L'introduction de charge sèche devant être humidifiée peut être effectuée avec toute la charge destinée à être utilisée ou une partie de celle-ci (par exemple, dans laquelle une ou plusieurs parties additionnelles de la charge humide sont en outre ajoutées au mélangeur pour obtenir la quantité totale prévue de charge humide de départ). La quantité de liquide qui est chargée dans le mélangeur est d'au moins 15 % en poids, ou d'au moins 20 % en poids, ou d'autres quantités divulguées ici en relation avec la préparation d'une charge humide.

- [0053] Le chargement du mélangeur avec au moins la charge et le liquide peut être effectué d'un certain nombre de manières. Dans un exemple, la charge et le liquide peuvent être ajoutés en tant que charges séparées, par exemple, la charge est ajoutée en première, suivie de l'ajout de liquide ou vice versa. En tant qu'autre exemple, au moins une partie ou la totalité de la charge et du liquide peuvent être précombinés dans un réservoir externe (par exemple, un réservoir de maintien à température, un bac, une table, un transporteur, et autres) ou un autre mélangeur et ensuite transférés ou transportés vers le mélangeur dans lequel l'élastomère solide est chargé. Par exemple, la charge peut être un mélange homogène de charges où un type de charge (première charge) est précombinée à un liquide (charge humide) tandis qu'un autre type de charge (deuxième charge) est chargée directement dans le mélangeur en tant que charge sèche pour produire le mélange homogène de charge. Ainsi, le chargement du mélangeur avec la charge et le liquide inclut la précombinaison de la charge et du liquide avant le transfert dans le mélangeur.
- [0054] Outre la charge humide, en option, le mélange peut en outre inclure une ou plusieurs charges non humidifiées (par exemple, l'une quelconque des charges qui n'est pas humidifiée telles que décrites ici, telle qu'une charge sèche, telle qu'une charge n'ayant pas plus de 10 % de liquide en poids.) Lorsqu'une charge non humidifiée est présente, la quantité totale de charge peut être telle qu'au moins 50 % ou au moins 60 %, au moins 70 %, au moins 80 %, au moins 90 %, au moins 95 % en poids du poids total de charge est une charge humide, telle que de 50 % à 99 %, de 60 % à 99 %, de 70 % à 99 %, de 80 % à 99 %, de 90 % à 99 %, ou de 95 % à 99 % de la quantité totale de charge peut être une charge humide, le reste de la charge étant dans un état non humidifié ou n'étant pas considéré comme une charge humide.
- [0055] La quantité de charge (par exemple charge humide seule ou charge humide avec une autre charge) qui est chargée dans le mélange peut être ciblée (sur une base de poids sec) pour être d'au moins 20 pce, au moins 30 pce, au moins 40 pce, ou aller de 20 pce à 250 pce, de 20 pce à 200 pce, de 20 pce à 180 pce, de 20 pce à 150 pce, de 20 pce à 100 pce, de 20 pce à 90 pce, de 20 pce à 80 pce, 30 pce à 200 pce, de 30 pce à 180 pce, de 30 pce à 150 pce, de 30 pce à 100 pce, de 30 pce à 80 pce, de 30 pce à 70 pce, 40 pce à 200 pce, de 40 pce à 180 pce, de 40 pce à 150 pce, de 40 pce à 100 pce, de 40 pce à 80 pce, de 35 pce à 65 pce, ou de 30 pce à 55 pce ou autres quantités à l'intérieur ou à l'extérieur d'une ou plusieurs de ces plages. Dans certaines applications, une charge élevée de silice peut être souhaitée, par exemple, pour augmenter davantage la performance de traction sur route humide. Par exemple, la quantité de silice chargée dans le mélange (présent dans le composite) peut être ciblée pour être d'au moins 50 pce, au moins 60 pce, au moins 70 pce, par exemple, de 50 pce à 250 pce, de 50 pce à 200 pce, de 50 pce à 150 pce, ou de 50 pce à 100 pce. Les

quantités pce ci-dessus peuvent également s'appliquer à la charge dispersée dans l'élastomère (charge de charge). D'autres types de charge, mélanges homogènes, combinaisons, etc. peuvent être utilisés, tels que ceux divulgués dans la Publ. PCT n° WO 2020/247663.

- [0056] Dans certains modes de réalisation où la charge est électroconductrice, (par exemple, noir de carbone), les présentes méthodes de mélange par voie humide avec une résine peuvent résulter en un composé de caoutchouc ayant une résistivité électrique accrue. Cette résistivité électrique accrue peut être une indication d'une microdispersion améliorée des charges. Par exemple, la résistivité électrique des composés de caoutchouc préparés à partir du mélange avec une charge humide et un élastomère solide peut augmenter d'au moins 10 % comparativement à un composé de caoutchouc équivalent (par exemple, même élastomère, charge, charge, formulation) préparé à partir d'un mélange par voie sèche (mélange d'une charge sèche et d'un élastomère solide).
- [0057] En ce qui concerne l'élastomère solide qui est utilisé et mélangé avec la charge humide, l'élastomère solide peut être considéré comme étant un élastomère sec ou un élastomère sensiblement sec. L'élastomère solide peut avoir une teneur en liquide (par exemple, teneur en solvant ou en eau) de 5 % en poids ou moins, sur la base du poids total de l'élastomère solide, telle que de 4 % en poids ou moins, 3 % en poids ou moins, 2 % en poids ou moins, 1 % en poids ou moins, ou de 0,1 % en poids à 5 % en poids, 0,5 % en poids à 5 % en poids, 1 % en poids à 5 % en poids, 0,5 % en poids à 4 % en poids, et autres. L'élastomère solide (par exemple, l'élastomère solide de départ) peut être entièrement élastomère (avec la teneur en liquide de départ, par exemple, en eau, de 5 % en poids ou moins) ou peut être un élastomère qui inclut également une ou plusieurs charges et/ou autres composants. Par exemple, l'élastomère solide peut être de 50 % en poids à 99,9 % en poids d'élastomère avec 0,1 % en poids à 50 % en poids de charge prédispersée dans l'élastomère dans lequel la charge prédispersée est en plus de la charge humide. De tels élastomères peuvent être préparés par des procédés de mélange par voie sèche entre charge non humidifiée et élastomères solides. En variante, un composite fabriqué par mélange d'une charge humide et d'un élastomère solide (par exemple, selon les procédés divulgués ici) peut être utilisé en tant qu'élastomère solide et en outre mélangé avec une charge humide selon les procédés divulgués ici. Toutefois, l'élastomère solide n'est pas un composite, un mélange ou un composé fabriqué par un procédé de mélange maître liquide et n'est pas un autre composite prémélangé de manière homogène de charge dispersée dans un élastomère tandis que l'élastomère est dans un état liquide, par exemple, un latex, une suspension ou une solution.
- [0058] Tout élastomère solide peut être utilisé dans les présentes méthodes. Les élastomères

donnés à titre d'exemple incluent le caoutchouc naturel (NR), les élastomères synthétiques tels que les caoutchoucs styrène butadiène (SBR, par exemple, SBR en solution (SSBR), SBR en émulsion (ESBR), ou SSBR à extenseur à l'huile (OESSBR)), les caoutchoucs polybutadiène (BR), polyisoprène (IR), le SBR fonctionnalisé, le BR fonctionnalisé, le NR fonctionnalisé, le caoutchouc éthylène-propylène (par exemple, EPDM), les élastomères à base d'isobutylène (par exemple, caoutchouc butyle), le caoutchouc butyle halogéné, le caoutchouc polychloroprène (CR), les caoutchoucs nitrile (NBR), les caoutchoucs nitrile hydrogéné (HNBR), les fluoroélastomères, les perfluoroélastomères, et le caoutchouc silicone, par exemple, le caoutchouc naturel, le caoutchouc naturel fonctionnalisé, le caoutchouc styrène-butadiène, le caoutchouc styrène-butadiène fonctionnalisé, le caoutchouc polybutadiène, le caoutchouc polybutadiène fonctionnalisé, le caoutchouc polyisoprène, le caoutchouc éthylène-propylène, le caoutchouc nitrile, le caoutchouc nitrile hydrogéné, et les mélanges homogènes de ceux-ci, ou par exemple, de caoutchouc naturel, de caoutchouc styrène-butadiène, de caoutchouc polybutadiène, et les mélanges homogènes de ceux-ci, par exemple, un mélange homogène de premier et deuxième élastomères solides. D'autres polymères synthétiques qui peuvent être utilisés dans les présentes méthodes (qu'ils soient seuls ou sous forme de mélanges homogènes) incluent le SBR hydrogéné, et les copolymères séquencés thermoplastiques (par exemple, tels que ceux qui sont recyclables). Les polymères synthétiques incluent les copolymères d'éthylène, propylène, styrène, butadiène et isoprène. Les autres élastomères synthétiques incluent ceux synthétisés avec une composition chimique de métallocène dans laquelle le métal est choisi parmi Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu, Co, Ni et Ti. Des polymères faits de monomères d'origine biologique peuvent également être utilisés, tels que des monomères contenant du carbone moderne tel que défini par l'ASTM D6866, par exemple, des polymères faits de monomères de styrène d'origine biologique divulgués dans le brevet U.S. n° 9 868 853, ou des polymères faits de monomères d'origine biologique tels que le butadiène, l'isoprène, l'éthylène, le propylène, le farnésène, et les comonomères de ceux-ci. Si deux élastomères ou plus sont utilisés, les deux élastomères ou plus peuvent être chargés dans le mélangeur en tant que mélange homogène en même temps (en tant qu'une charge ou deux charges ou plus) ou les élastomères peuvent être ajoutés séparément dans toute séquence et quantité. Par exemple, l'élastomère solide peut comprendre du caoutchouc naturel mélangé de manière homogène avec un ou plusieurs des élastomères divulgués ici, par exemple, du caoutchouc butadiène et/ou du caoutchouc styrène-butadiène, ou du SBR mélangé de manière homogène avec du BR, etc. Par exemple, l'élastomère solide additionnel peut être ajouté séparément au mélangeur et le caoutchouc naturel peut être ajouté séparément au mélangeur.

- [0059] L'élastomère solide peut être ou inclure du caoutchouc naturel. Si l'élastomère solide est un mélange homogène, il peut inclure au moins 50 % en poids ou au moins 70 % en poids ou au moins 90 % en poids de caoutchouc naturel. Le mélange homogène peut en outre comprendre des élastomères synthétiques tels qu'un ou plusieurs du caoutchouc styrène-butadiène, du caoutchouc styrène-butadiène fonctionnalisé, et du caoutchouc polybutadiène, et/ou tout autre élastomère divulgué ici.
- [0060] Le caoutchouc naturel peut également être modifié chimiquement d'une certaine manière. Par exemple, il peut être traité pour modifier chimiquement ou enzymatiquement ou réduire divers composants non caoutchouteux, ou les molécules de caoutchouc elles-mêmes peuvent être modifiées par divers monomères ou autres groupes chimiques tels que le chlore. Les autres exemples incluent le caoutchouc naturel époxydé et le caoutchouc naturel ayant une teneur en azote d'au plus 0,3 % en poids, tel que décrit dans la Publ. PCT n° WO 2017/207912.
- [0061] Les autres élastomères donnés à titre d'exemple incluent, mais sans s'y limiter, les caoutchoucs, polymères (par exemple, homopolymères, copolymères et/ou terpolymères) de 1,3-butadiène, styrène, isoprène, isobutylène, 2,3-dialkyl-1,3-butadiène, où l'alkyle peut être un méthyle, un éthyle, un propyle, etc., un acrylonitrile, un éthylène, un propylène et autres.
- [0062] Les autres élastomères solides applicables qui peuvent être utilisés dans les méthodes présentement divulguées sont divulgués dans la Publ. PCT n° WO 2020/247663.
- [0063] En ce qui concerne le mélangeur qui peut être utilisé dans l'une quelconque des méthodes divulguées ici, tout mélangeur approprié peut être utilisé qui est capable de combiner (par exemple, mélange ensemble ou formulation ensemble) une charge avec un élastomère solide. Le(s) mélangeur(s) peu(ven)t être un mélangeur discontinu ou un mélangeur continu. Une combinaison de mélangeurs et de procédés peut être utilisée dans l'une quelconque des méthodes divulguées ici, et les mélangeurs peuvent être utilisés séquentiellement, en tandem (par exemple, un mélangeur tandem), et/ou intégrés à un autre équipement de traitement. Le mélangeur peut être un mélangeur interne ou fermé ou un mélangeur ouvert, ou une extrudeuse ou un appareil de formulation continue ou un malaxeur-mélangeur ou une combinaison de ceux-ci. Le mélangeur peut être capable d'incorporer une charge et une résine dans un élastomère solide et/ou capable de disperser la charge et la résine dans l'élastomère et/ou de répartir la charge et la résine dans l'élastomère.
- [0064] Le mélangeur peut avoir un ou plusieurs rotors (au moins un rotor). Le au moins un rotor ou les un ou plusieurs rotors peuvent être des rotors à vis, des rotors engrenants, des rotors tangentiels, un (des) rotor(s) de malaxage, des rotors utilisés pour des extrudeuses, un laminoir à cylindres qui confère une énergie spécifique totale significative, ou une crêpeuse. Généralement, un ou plusieurs rotors sont utilisés dans le

mélangeur, par exemple, le mélangeur peut incorporer un rotor (par exemple, un rotor à vis), deux, quatre, six, huit rotors ou plus. Des ensembles de rotors peuvent être positionnés en parallèle et/ou une orientation séquentielle à l'intérieur d'une configuration de mélangeur donnée.

- [0065] En ce qui concerne le mélange, le mélange peut être effectué dans une ou plusieurs étapes de mélange. Le mélange commence lorsqu'au moins l'élastomère solide et la charge humide sont chargés dans le mélangeur et de l'énergie est appliquée à un système de mélange qui entraîne un ou plusieurs rotors du mélangeur. Les une ou plusieurs étapes de mélange peuvent se produire après que l'étape de chargement est terminée ou peuvent chevaucher l'étape de chargement pendant une durée quelconque. Par exemple, une partie d'un ou plusieurs des élastomères solides et/ou de la charge humide peut être chargée dans le mélangeur avant ou après que le mélange a commencé. Le mélangeur peut alors être chargé avec une ou plusieurs parties additionnelles de l'élastomère solide et/ou de la charge et/ou de la résine. Pour le mélange discontinu, l'étape de chargement est terminée avant que l'étape de mélange soit terminée.
- [0066] En option, un contrôle sur les températures de surface du mélangeur, par un (des) mécanisme(s) quelconque(s), peut fournir une opportunité de mélange ou de temps de séjour plus longs, qui peut résulter en une dispersion de charge améliorée et/ou des interactions caoutchouc-charge améliorées et/ou un mélange uniforme et/ou un mélange efficace, comparativement à des procédés de mélange sans contrôle de température d'au moins une surface de mélangeur.
- [0067] Le moyen de contrôle de température peut être, mais sans s'y limiter, l'écoulement ou la circulation d'un fluide de transfert de chaleur à travers des canaux dans une ou plusieurs parties du mélangeur. Par exemple, le fluide de transfert de chaleur peut être de l'eau ou de l'huile de transfert de chaleur. Par exemple, le fluide de transfert de chaleur peut s'écouler à travers les rotors, les parois de la chambre de mélange, le piston-plongeur, et la porte de largage. Dans d'autres modes de réalisation, le fluide de transfert de chaleur peut s'écouler dans une chemise (par exemple, une chemise ayant un moyen d'écoulement de fluide) ou des bobines autour d'une ou plusieurs parties du mélangeur. En tant qu'autre option, le moyen de contrôle de température (par exemple, fournissant de la chaleur) peut être des éléments électriques incorporés dans le mélangeur. Le système pour fournir le moyen de contrôle de température peut en outre inclure un moyen pour mesurer soit la température du fluide de transfert de chaleur soit la température d'une ou plusieurs parties du mélangeur. Les mesures de température peuvent être alimentées dans des systèmes utilisés pour contrôler le chauffage et le refroidissement du fluide de transfert de chaleur. Par exemple, la température souhaitée d'au moins une surface du mélangeur peut être contrôlée en réglant la température du

fluide de transfert de chaleur situé à l'intérieur de canaux adjacents à une ou plusieurs parties du mélangeur, par exemple, parois, portes, rotors, etc.

- [0068] La température du au moins un moyen de contrôle de température peut être réglée et maintenue, à titre d'exemple, par une ou plusieurs unités de contrôle de température (« TCU »). Cette température réglée, ou température TCU, est également appelée ici «  $T_z$  ». Dans le cas d'un moyen de contrôle de température incorporant des fluides de transfert de chaleur,  $T_z$  est une indication de la température du fluide lui-même.
- [0069] En option, le moyen de contrôle de température peut être réglé à une température,  $T_z$ , allant de 30 °C à 150 °C, de 40 °C à 150 °C, de 50 °C à 150 °C, ou de 60 °C à 150 °C, par exemple, de 30 °C à 155 °C, de 30 °C à 125 °C, de 40 °C à 125 °C, de 50 °C à 125 °C, de 60 °C à 125 °C, de 30 °C à 110 °C, de 40 °C à 110 °C, de 50 °C à 110 °C, 60 °C à 110 °C, de 65 °C à 110 °C, de 30 °C à 100 °C, de 40 °C à 100 °C, de 50 °C à 100 °C, 60 °C à 100 °C, de 65 °C à 100 °C, de 30 °C à 95 °C, de 40 °C à 95 °C, de 50 °C à 95 °C, 60 °C à 95 °C, de 30 °C à 90 °C, de 40 °C à 90 °C, de 50 °C à 90 °C, de 65 °C à 95 °C, de 60 °C à 90 °C, de 65 °C à 90 °C, de 70 °C à 110 °C, de 70 °C à 100 °C, de 70 °C à 95 °C, 70 °C à 90 °C, de 75 °C à 110 °C, de 75 °C à 100 °C, de 75 °C à 95 °C, ou de 75 °C à 90 °C. D'autres plages sont possibles avec l'équipement disponible dans l'art.
- [0070] Comparativement au mélange par voie sèche, dans des situations similaires de type de charge, de type d'élastomère, et de type de mélangeur, les présents procédés peuvent permettre un intrant énergétique supérieur. L'élimination contrôlée de l'eau du mélange permet des temps de mélange plus longs et en conséquence améliore la dispersion de la charge. Tel que décrit ici, le présent procédé fournit des conditions de fonctionnement qui équilibrent les temps de mélange plus longs avec une évaporation ou une élimination de l'eau en une durée raisonnable.
- [0071] Les autres paramètres de fonctionnement à considérer incluent la pression maximale qui peut être utilisée. La pression affecte la température du mélange de charge et de caoutchouc. Si le mélangeur est un mélangeur discontinu comportant un piston-plongeur, la pression à l'intérieur de la chambre du mélangeur peut être influencée en contrôlant la pression appliquée sur le cylindre du piston-plongeur.
- [0072] En tant qu'autre option, les vitesses périphériques du rotor peuvent être optimisées. L'énergie apportée au système de mélange est fonction, au moins en partie, de la vitesse du au moins un rotor et du type du rotor. La vitesse périphérique, qui prend en compte le diamètre de rotor et la vitesse de rotor, peut être calculée selon la formule :
- [0073] Vitesse périphérique, m/s =  $\pi \times (\text{diamètre du rotor, m}) \times (\text{vitesse de rotation, tr/min}) / 60$ .
- [0074] Étant donné que les vitesses périphériques peuvent varier au cours du mélange, en option, la vitesse périphérique d'au moins 0,5 m/s ou au moins 0,6 m/s est atteinte

pendant au moins 50 % du temps de mélange, par exemple, au moins 60 %, au moins 70 %, au moins 75 %, au moins 80 %, au moins 85 %, au moins 90 %, au moins 95 %, ou sensiblement la totalité du temps de mélange. La vitesse périphérique peut être d'au moins 0,6 m/s, au moins 0,7 m/s, au moins 0,8 m/s, au moins 0,9 m/s, au moins 1,0 m/s, au moins 1,1 m/s, au moins 1,2 m/s, au moins 1,5 m/s ou au moins 2 m/s pendant au moins 50 % du temps de mélange, ou d'autres parties du mélange répertoriées ci-dessus. Les vitesses périphériques peuvent être sélectionnées pour réduire au maximum le temps de mélange, ou peuvent être de 0,6 m/s à 10 m/s, de 0,6 m/s à 8 m/s, de 0,6 à 6 m/s, de 0,6 m/s à 4 m/s, de 0,6 m/s à 3 m/s, de 0,6 m/s à 2 m/s, de 0,7 m/s à 4 m/s, de 0,7 m/s à 3 m/s, de 0,7 m/s à 2 m/s, de 0,7 m/s à 10 m/s, de 0,7 m/s à 8 m/s, de 0,7 à 6 m/s, de 1 m/s à 10 m/s, de 1 m/s à 8 m/s, de 1 m/s à 6 m/s, de 1 m/s à 4 m/s, de 1 m/s à 3 m/s, ou de 1 m/s à 2 m/s, (par exemple, pendant au moins 50 % du temps de mélange ou d'autres temps de mélange décrits ici).

[0075] L'un quelconque ou une combinaison de mélangeurs commerciaux avec un ou plusieurs rotors, moyens de contrôle de température, et autres composants, et de méthodes de mélange associées pour produire des composés de caoutchouc, peuvent être utilisés dans les présentes méthodes, telles que celles divulguées dans la Publ. PCT n° WO 2020/247663.

[0076] Par « une ou plusieurs étapes de mélange », il est entendu que les étapes divulguées ici peuvent être une première étape de mélange suivie d'étapes supplémentaires de mélange avant évacuation. Les une ou plusieurs étapes de mélange peuvent être une seule étape de mélange, par exemple, une étape ou un procédé de mélange à un stade ou un seul stade, dans lequel le mélange est effectué dans une ou plusieurs des conditions suivantes : au moins l'une des températures de mélangeur est contrôlée par un moyen de contrôle de température avec un ou plusieurs rotors fonctionnant à une vitesse périphérique d'au moins 0,6 m/s pendant au moins 50 % du temps de mélange, et/ou le au moins un moyen de contrôle de température qui est réglé à une température,  $T_z$ , de 65 °C ou plus, et/ou un mélange continu ; chacun est décrit de manière plus détaillée ici. Dans certains cas, dans un seul stade ou une seule étape de mélange, le composite peut être évacué avec une teneur en liquide de pas plus de 10 % en poids. Dans d'autres modes de réalisation, deux étapes de mélange ou stades de mélange ou plus peuvent être effectués tant que l'une des étapes de mélange est effectuée dans une ou plusieurs des conditions précisées.

[0077] Tel qu'indiqué, pendant les une ou plusieurs étapes de mélange, dans l'une quelconque des méthodes divulguées ici, au moins une certaine quantité de liquide présente dans le mélange et/ou la charge humide introduite est éliminée au moins en partie par évaporation. En option, les un ou plusieurs étapes ou stades de mélange peuvent en outre éliminer une partie du liquide du mélange par extraction, compactage

et/ou essorage, ou toutes combinaisons de celles-ci. En variante, une partie du liquide peut être drainée du mélangeur après ou pendant que le composite est évacué.

[0078] Pendant le cycle de mélange, après qu'une grande partie du liquide a été libérée du composite et de la charge incorporée, le mélange présente une augmentation de température. Il est souhaitable d'éviter des augmentations de température excessives qui dégraderaient l'élastomère. L'évacuation, (par exemple, le « déversement » en mélange discontinu), peut se produire sur la base du temps ou de la température ou de l'énergie spécifique ou des paramètres de puissance sélectionnés pour réduire au maximum une telle dégradation.

[0079] Dans l'une quelconque des méthodes divulguées ici, l'étape d'évacuation du mélangeur se produit et résulte en un composite comprenant la charge dispersée dans l'élastomère à une charge totale d'au moins 20 pce, au moins 30 pce, au moins 40 pce, au moins 50 pce, par exemple, de 20 à 250 pce, ou d'autres charges divulguées ici. En option, l'évacuation se produit sur la base d'un temps de mélange défini. Le temps de mélange entre le démarrage du mélange et l'évacuation peut être d'environ 1 minute ou plus, tel que d'environ 1 min. à 40 min., d'environ 1 min. à 30 min., d'environ 1 min. à 20 min., ou de 1 min. à 15 min., ou de 3 min. à 30 min., de 3 min. à 20 min., de 3 min. à 15 min., de 3 min. à 10 min., de 3 min. à 9 min., de 3 min. à 8 min., de 3 min. à 7 min., de 3 min. à 6 min., de 5 min. à 30 min., ou de 5 min. à 20 min., ou de 5 min. à 15 min., de 5 min. à 10 min. ou de 1 min. à 12 min., ou de 1 min. à 10 min. ou d'autres temps. En variante, pour les mélangeurs internes discontinus, un temps d'arrêt du piston-plongeur peut être utilisé en tant que paramètre pour surveiller les temps de mélange discontinu, par exemple, le temps pendant lequel le mélangeur est mis en fonctionnement avec le piston-plongeur dans sa position la plus basse, par exemple, position entièrement assise ou avec déviation du piston-plongeur (tel que décrit dans la Publ. PCT n° WO 2020/247663). Le temps d'arrêt du piston-plongeur peut être inférieur à 30 min., inférieur à 15 min., inférieur à 10 min., inférieur à 9 min., inférieur à 8 min., inférieur à 7 min., inférieur à 6 min., ou va de 3 min. à 30 min, de 3 min. à 20 min., de 3 min. à 15 min., de 3 min. à 12 min., de 3 min. à 10 min., de 3 min. à 9 min., de 3 min. à 8 min., de 3 min. à 7 min., de 3 min. à 6 min., ou de 5 min. à 15 min, ou de 5 min. à 10 min. En option, l'évacuation se produit sur la base de la température de déversement ou d'évacuation. Par exemple, le mélangeur peut avoir une température de déversement allant de 120 °C à 190 °C, 130 °C à 180 °C, telle que de 140 °C à 180 °C, de 150 °C à 180 °C, de 130 °C à 170 °C, de 140 °C à 170 °C, de 150 °C à 170 °C, ou d'autres températures à l'intérieur de ou à l'extérieur de ces plages.

[0080] Les méthodes incluent en outre l'évacuation, du mélangeur, du composite qui est formé. Le composite évacué peut avoir une teneur en liquide de pas plus de 10 % en

poids sur la base du poids total du composite, tel qu'exposé dans l'équation suivante :

- [0081] Teneur en liquide du composite % =  $100 * [\text{masse de liquide}] / [\text{masse de liquide} + \text{masse de composite sec}]$
- [0082] Dans l'une quelconque des méthodes divulguées ici, le composite évacué peut avoir une teneur en liquide de pas plus de 10 % en poids sur la base du poids total du composite, telle que pas plus de 9 %, pas plus de 8 %, pas plus de 7 %, pas plus de 6 %, pas plus de 5 %, pas plus de 2 %, ou pas plus de 1 % en poids, sur la base du poids total du composite. Cette quantité peut aller de 0,1 % à 10 %, de 0,5 % à 9 %, 0,5 % à 7 %, de 0,5 % à 5 %, ou de 0,5 % à 3 % en poids, sur la base du poids total du composite évacué du mélangeur à la fin du procédé. Dans l'une quelconque des méthodes divulguées ici, la teneur en liquide (par exemple, « teneur en humidité ») peut être le % en poids mesuré de liquide présent dans le composite sur la base du poids total du composite.
- [0083] Dans l'une quelconque des méthodes divulguées ici, la teneur en liquide dans le composite peut être le % en poids mesuré de liquide présent dans le composite sur la base du poids total du composite. Un certain nombre d'instruments sont connus dans l'art pour mesurer la teneur en liquide (par exemple, eau) dans les matériaux de caoutchouc, tels que le système de titration coulométrique Karl Fischer, ou une balance à humidité, par exemple, de Mettler (Toledo International, Inc., Columbus, OH).
- [0084] Dans l'une quelconque des méthodes divulguées ici, tandis que le composite évacué peut avoir une teneur en liquide de 10 % en poids ou moins, il peut optionnellement se trouver un liquide (par exemple, de l'eau) présent dans le mélangeur qui n'est pas retenu dans le composite qui est évacué. Ce liquide en excès ne fait pas partie du composite et ne fait pas partie d'une quelconque teneur en liquide calculée pour le composite.
- [0085] Dans l'une quelconque des méthodes divulguées ici, la teneur totale en liquide (ou teneur totale en eau ou teneur totale en humidité) du matériau chargé dans le mélangeur est supérieure à la teneur en liquide du composite évacué à la fin du procédé. Par exemple, la teneur en liquide du composite évacué peut être inférieure à la teneur en liquide du matériau chargé dans le mélangeur d'une quantité de 10 % à 99,9 % (% en poids vs % en poids), de 10 % à 95 %, ou de 10 % à 50 %.
- [0086] Optionnellement le procédé comprend en outre l'ajout de la résine et optionnellement d'anti-dégradants pendant le chargement ou le mélange, à savoir, pendant les une ou plusieurs étapes de mélange. Dans tout mode de réalisation divulgué ici, en tant qu'autre option, après que le mélange d'au moins l'élastomère solide et la charge humide a commencé et avant l'étape d'évacuation, la méthode peut en outre inclure l'ajout de la résine et optionnellement d'au moins un anti-dégradant au mélangeur de sorte que la résine et le au moins un anti-dégradant sont mélangés avec l'élastomère

solide et la charge humide. En option, le mélange comprend, est essentiellement constitué de, ou est constitué de l'élastomère solide, de la charge humide et de la résine ; le mélange comprend, est essentiellement constitué de, ou est constitué de l'élastomère solide, de la charge humide, de la résine, et de l'antidégradant ; le composite comprend, est constitué de, ou est essentiellement constitué de la charge dispersée dans l'élastomère ; le composite comprend, est constitué de, ou est essentiellement constitué de la charge dispersée dans l'élastomère et de l'antidégradant ; le composite comprend, est constitué de, ou est essentiellement constitué de la charge et de la résine dispersées dans l'élastomère ; le composite comprend, est constitué de, ou est essentiellement constitué de la charge et de la résine dispersées dans l'élastomère et de l'antidégradant. En tant qu'autre option, l'ajout de la résine et de l'anti-dégradant (des anti-dégradants) peut se produire avant le composite étant formé et ayant une teneur en eau de 10 % en poids ou moins, ou 5 % en poids ou moins.

[0087] L'ajout de la résine et l'ajout optionnel de l'anti-dégradant (des anti-dégradants) peut se produire à tout moment avant l'étape d'évacuation, par exemple, avant ou après que le mélangeur a atteint une température de mélangeur indiquée de 120 °C ou supérieure. Cette température de mélangeur indiquée peut être mesurée par un dispositif de mesure de température à l'intérieur de la cavité de mélange. La température indiquée du mélangeur peut être identique ou différer de 30 °C ou moins, ou 20 °C ou moins, ou 10 °C ou moins (ou 5 °C ou moins ou 3 °C ou moins ou 2 °C ou moins) de la température maximale du mélange ou du composite obtenu pendant le stade de mélange (qui peut être déterminée en retirant le composite du mélangeur et en insérant un thermocouple ou autre dispositif de mesure de température dans le composite). Dans cette méthode de mélange, en option, la résine et optionnellement l'antidégradant peuvent être ajoutés au mélangeur lorsque le mélangeur atteint la température de 120 °C ou supérieure. Dans d'autres modes de réalisation, la température indiquée peut aller de 120 °C à 190 °C, de 125 °C à 190 °C, de 130 °C à 190 °C, de 135 °C à 190 °C, de 140 °C à 190 °C, de 145 °C à 190 °C, de 150 °C à 190 °C, de 120 °C à 180 °C, de 125 °C à 180 °C, de 130 °C à 180 °C, de 135 °C à 180 °C, de 140 °C à 180 °C, de 145 °C à 180 °C, de 150 °C à 180 °C, de 120 °C à 170 °C, de 125 °C à 170 °C, de 130 °C à 170 °C, de 135 °C à 170 °C, de 140 °C à 170 °C, de 145 °C à 170 °C, de 150 °C à 170 °C, et autres.

[0088] Un exemple d'un anti-dégradant qui peut être introduit est la N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine (6PPD), et d'autres sont décrits dans d'autres sections ici. L'anti-dégradant peut être introduit en une quantité allant de 1 % à 5 %, de 0,5 % à 2 %, ou de 0 % à 3 % en poids sur la base du poids du composite qui est formé. Les anti-dégradants ajoutés pendant l'étape de chargement ou l'étape de mélange peuvent aider à empêcher la dégradation de l'élastomère pendant le

mélange ; toutefois, en raison de la présence d'eau dans le mélange, le taux de dégradation de l'élastomère est inférieur comparativement aux procédés de mélange par voie sèche et l'ajout d'anti-dégradant peut être retardé.

- [0089] Après que le composite est formé et évacué, la méthode peut inclure l'étape optionnelle supplémentaire de mélange du composite avec un élastomère additionnel pour former un composite comprenant un mélange homogène d'élastomères. L'« élastomère additionnel » ou le deuxième élastomère peut être un caoutchouc naturel additionnel ou peut être un élastomère qui n'est pas un caoutchouc naturel tel que tout élastomère divulgué ici, par exemple, des élastomères synthétiques (par exemple caoutchoucs styrène butadiène (SBR tel que SSBR, ESBR, etc.), caoutchoucs polybutadiène (BR) et polyisoprène (IR), caoutchouc éthylène-propylène (par exemple, EPDM), élastomères à base d'isobutylène (par exemple, caoutchouc butyle), caoutchouc polychloroprène (CR), caoutchoucs nitrile (NBR), caoutchoucs nitrile hydrogéné (HNBR), caoutchoucs polysulfure, élastomères de polyacrylate, fluoroélastomères, perfluoroélastomères et élastomères de silicone). Des mélanges homogènes de deux types d'élastomères ou plus (mélanges homogènes de premier et deuxième élastomères), y compris des mélanges homogènes de caoutchoucs synthétiques et naturels ou comportant deux types ou plus de caoutchouc synthétique ou naturel, peuvent être utilisés également.
- [0090] Le mélangeur peut être chargé avec deux charges ou plus de différents élastomères pour former un mélange homogène de composites. Par exemple, le mélangeur peut être chargé avec le caoutchouc naturel jamais séché et au moins un élastomère additionnel, où le au moins un élastomère additionnel est également un coagulum ou un élastomère solide (par exemple, comportant moins de 5 % d'eau). En variante, le mélangeur peut être chargé avec un mélange homogène d'élastomère. En tant qu'autre option, le procédé peut comprendre le mélange du composite évacué avec l'élastomère additionnel pour former le mélange homogène. Le composite évacué (par exemple, après un mélange à un seul stade ou à deux stades ou plus) peut avoir une teneur en humidité non supérieure à 5 %, 3 %, 2 % en poids par rapport au poids du composite lors du mélange homogène avec un ou plusieurs élastomères additionnels (par exemple, un composite comprenant une charge (par exemple, noir de carbone, silice, et/ou noir de carbone traité au silicium) et un caoutchouc naturel peuvent être mélangés de manière homogène avec des élastomères synthétiques tels que BR ou SBR). Par ailleurs, les élastomères et les charges (humides ou sèches, telles que du noir de carbone humide ou sec et/ou de la silice et/ou du noir de carbone traité au silicium) peuvent tous deux être combinés au composite.
- [0091] En tant qu'autre option, un composite comprenant une charge (par exemple, noir de carbone et/ou silice et/ou noir de carbone traité au silicium) et du caoutchouc naturel

préparé selon les méthodes présentement divulguées peut être combiné à un mélange maître contenant des polymères de caoutchouc naturel et/ou synthétique fabriqués par toute méthode connue dans l'art, telle que par des procédés connus de mélange par voie sèche ou de mélange maître de solvant. Par exemple, des mélanges maîtres de silice/élastomère peuvent être préparés tel que décrit dans le brevet U.S. n° 9 758 627 et 10 125 229, ou des mélanges maîtres de polybutadiènes catalysés par le néodyme tels que décrits dans le brevet U.S. n° 9 758 646. Le mélange maître peut avoir une charge fibreuse, telle qu'une pulpe de poly(p-phénylène téréphalamide), tel que décrit dans le brevet U.S. n° 6 068 922. Les mélanges maîtres peuvent avoir des charges telles que des graphènes, des oxydes de graphène, des oxydes de graphène réduits, ou des granules d'oxyde de graphène réduit densifiés, des nanotubes de carbone, des nanotubes de carbone à simple paroi, des nanotubes de carbone à multiples parois, et des nanostructures de carbone, dans lesquels les mélanges maîtres de ces dernières sont divulgués dans le brevet U.S. n° 9 447 259, et la Dema. PCT n° PCT/US2021/027814. Les autres mélanges maîtres appropriés peuvent inclure les composites préparés à partir d'un mélange charge humide et élastomère solide, tel que décrit dans la Publ. PCT n° WO 2020/247663. Par exemple, le mélange maître peut avoir une charge telle que du noir de carbone et/ou de la silice et un élastomère tel que du SBR et/ou du caoutchouc butadiène. Des mélanges maîtres disponibles dans le commerce peuvent également être utilisés, par exemple, les mélanges maîtres disponibles dans le commerce tels que le mélange maître de silice Emulsil™ ou le mélange maître de noir de carbone Emulblack™ (tous deux disponibles auprès du groupe Dynasol).

- [0092] Les mélanges maîtres donnés à titre d'exemple comprenant des mélanges homogènes d'élastomères incluent : les mélanges homogènes de caoutchouc naturel avec des élastomères synthétiques, biosourcés et/ou fonctionnalisés (par exemple, SSBR, ESBR, BR) où la charge peut être choisie parmi un ou plusieurs du noir de carbone, de la silice et du noir de carbone traité au silicium.
- [0093] Outre l'élastomère solide, la charge humide et la résine, le mélangeur peut être chargé avec une ou plusieurs charges d'au moins un élastomère additionnel pour former un mélange homogène de composites. En tant qu'autre option, le procédé peut comprendre le mélange du composite évacué avec un élastomère additionnel pour former le mélange homogène. Le au moins un élastomère additionnel peut être identique à l'élastomère solide ou différent de l'élastomère solide.
- [0094] En variante, le composite, lorsqu'il est évacué, peut contenir au moins un additif choisi parmi des antidégradants et des agents de couplage (par exemple, lorsque la charge humide comprend en outre de la silice, ou lorsque la silice sèche est chargée dans le mélangeur), qui peuvent être ajoutés à tout moment pendant le chargement ou le mélange.

[0095] Pour un procédé à plusieurs stades, les méthodes pour préparer le composite incluent l'étape de chargement ou d'introduction dans un premier mélangeur d'au moins a) un ou plusieurs élastomères solides, b) une ou plusieurs charges dans laquelle au moins une charge ou une partie d'au moins une charge est une charge humide telle que décrite ici (par exemple une charge humide qui comprend une charge et un liquide présent en une quantité d'au moins 15 % en poids sur la base du poids total de la charge humide), et optionnellement, c) la résine. La combinaison de l'élastomère solide avec la charge humide et optionnellement la résine forme un mélange ou un composite pendant cette (ces) étape(s) de mélange, qui peu(ven)t être considérée(s) comme une première étape ou un premier stade de mélange. La méthode inclut en outre le mélange du mélange, dans cette première étape de mélange, jusqu'à un point où au moins une partie du liquide est éliminée par évaporation ou un procédé d'évaporation qui se produit pendant le mélange. Cette première étape ou ce premier stade de mélange (dans une ou plusieurs étapes de mélange) est réalisé(e) en utilisant un ou plusieurs des procédés décrits précédemment qui forme un composite étant entendu que, après l'exécution du premier mélange, il n'est pas nécessaire pour le mélange évacué du mélangeur après la première étape de mélange (par exemple, un mélange évacué) d'avoir une teneur en liquide de pas plus de 10 % en poids. Autrement dit, avec le(s) procédé(s) à plusieurs stades, le mélange résultant de l'exécution du premier mélange à partir du premier mélangeur (ou première étape de mélange) peut avoir une teneur en liquide au-dessus de 10 % en poids, mais a une teneur en liquide qui est réduite (en % en poids) comparativement à la teneur en liquide de l'élastomère solide et de la charge humide combinés au démarrage de la première étape de mélange.

[0096] Avant l'utilisation du premier mélangeur ou d'un autre mélangeur dans la deuxième étape de mélange, en tant qu'option supplémentaire, il peut y avoir un temps de repos pendant lequel le composite formé à partir du premier mélange repose ou refroidit ou les deux dans le premier mélangeur ou dans un autre réservoir ou emplacement (par exemple, mélange, arrêt, et ensuite mélange supplémentaire). Par exemple, ce temps de repos peut être tel que le mélange obtient une température de matériau (également appelée température de sonde) de moins de 180 °C avant que l'étape de mélange supplémentaire commence (par exemple, le mélange évacué peut avoir une température de matériau allant d'environ 100 °C à environ 180 °C, d'environ 70 °C à 179 °C, ou d'environ 100 °C à environ 170 °C, ou d'environ 120 °C à environ 160 °C). Ou, le temps de repos avant que l'étape de mélange supplémentaire ou la deuxième étape de mélange commence, peut être d'environ 1 minute à 60 minutes ou plus. La température de matériau peut être obtenue par un certain nombre de méthodes connues dans l'art, par exemple, par insertion d'un thermocouple ou d'un autre dispositif de mesure de

température dans le mélange ou le composite.

[0097] La méthode inclut alors le mélange ou le mélange supplémentaire du mélange dans au moins une deuxième étape ou un deuxième stade de mélange en utilisant le même mélangeur (à savoir, le premier mélangeur) et/ou en utilisant un deuxième mélangeur qui est différent du premier mélangeur. Avec un procédé de mélange à plusieurs stades, il existe l'option de chargement de la résine soit dans le premier mélangeur, soit dans le deuxième mélangeur, soit dans les deux.

[0098] Après le premier mélange, l'étape (les étapes) de mélange supplémentaire(s) réalisée(s) pour le mélange à plusieurs stades peu(ven)t utiliser un ou plusieurs quelconques des procédures ou paramètres ou étapes de mélange utilisés dans la première étape de mélange telle que décrite ici. Ainsi, lors de la réalisation de l'étape ou du stade de mélange supplémentaire, une conception de mélangeur identique ou différente et/ou des paramètres de fonctionnement identiques ou différents du premier mélangeur peuvent être utilisés lors du stade de mélange supplémentaire. Les mélangeurs et leurs options décrits précédemment pour la première étape de mélange et/ou les paramètres de fonctionnement décrits précédemment pour l'étape de mélange peuvent être optionnellement utilisés dans l'étape de mélange supplémentaire ou deuxième étape de mélange (par exemple les étapes de mélange, telles que décrites ici, qui incluent une vitesse périphérique d'au moins 0,5 m/s pendant au moins 50 % du temps ou au moins 0,6 m/s pendant au moins 50 % du temps, et/ou une  $T_z$  de 65 °C ou plus, parmi d'autres paramètres divulgués ici ou dans la Publ. PCT n° WO 2020/247663.

[0099] Dans les procédés à plusieurs stades, une deuxième étape de mélange (mélange de deuxième stade) peut également comprendre le chargement du mélangeur avec d'autres composants outre le mélange évacué de la première étape de mélange. Par exemple, lorsque la résine n'est pas chargée dans le premier mélangeur, la résine peut être chargée dans le deuxième mélangeur, par exemple, en tant que charge séparée, ou en tant que mélange (mélange particulaire ou co-pastille) avec une charge (charge humide ou sèche, charge identique ou différente de celle chargée dans le premier mélangeur). De plus ou en variante, à titre d'exemple, la méthode peut comprendre le chargement d'une charge additionnelle, telle qu'une charge sèche, une charge humide, ou un mélange homogène de celles-ci avant ou pendant la deuxième étape de mélange. La charge additionnelle peut être identique ou différente de la charge déjà présente dans le mélange. Par exemple, le mélange évacué du premier mélangeur peut être considéré comme un mélange maître dans lequel la totalité ou une partie est combinée à la charge additionnelle. Par exemple, du noir de carbone humide ou sec, de la silice, du noir de carbone traité au silicium (et les mélanges homogènes de ceux-ci) peuvent être ajoutés au mélange évacué de la première étape de mélange, tel qu'en tant que

mélange comprenant du noir de carbone et du caoutchouc naturel.

[0100] Pour le(s) procédé(s) de mélange à plusieurs stades, dans au moins une option, au moins un deuxième mélangeur est utilisé dans l'étape (les étapes) de mélange supplémentaire(s). Lorsque cette option est utilisée, le deuxième mélangeur peut avoir une conception identique ou différente du premier mélangeur, et/ou peut avoir un ou plusieurs paramètres de fonctionnement identiques ou différents du premier mélangeur. Des exemples spécifiques, non destinés à être limitatifs, sont fournis ci-dessous par rapport aux options du premier mélangeur et du deuxième mélangeur. Par exemple, le premier mélangeur peut être un mélangeur tangentiel ou un mélangeur engrenant, et le deuxième mélangeur peut être un mélangeur tangentiel, un mélangeur engrenant, une extrudeuse, un malaxeur, ou un laminoir à cylindres. Par exemple, le premier mélangeur peut être un mélangeur interne et le deuxième mélangeur peut être un malaxeur, une extrudeuse à simple vis, une extrudeuse à double vis, une extrudeuse à vis multiples, un appareil de formulation continue, ou un laminoir à cylindres. Par exemple, le premier mélangeur peut être un premier mélangeur tangentiel, et le deuxième mélangeur peut être un deuxième mélangeur tangentiel (différent). Par exemple, le premier mélangeur est mis en fonctionnement avec un piston-plongeur, et le deuxième mélangeur est mis en fonctionnement sans piston-plongeur. Par exemple, le deuxième mélangeur est utilisé et est mis en fonctionnement à un facteur de remplissage du mélange, sur une base de poids sec, allant de 25 % à 70 %, de 25 % à 60 %, de 25 % à 50 %, de 30 % à 50 %, ou d'autres quantités de facteur de remplissage décrites ici.

[0101] En option, la méthode inclut le mélange ou le mélange supplémentaire du mélange dans au moins une deuxième étape ou un deuxième stade de mélange en utilisant le même mélangeur (à savoir, le premier mélangeur) et/ou en utilisant un deuxième mélangeur qui est différent du premier mélangeur. Le mélange avec le deuxième mélangeur peut être tel que le deuxième mélangeur ou le deuxième mélange est mis en fonctionnement (opéré) dans au moins l'une des conditions suivantes : (i) une pression de piston-plongeur de 5 psi ou moins et/ou (ii) avec le piston-plongeur relevé jusqu'à au moins 75 % du niveau le plus élevé du piston-plongeur (tel qu'au moins 85 %, au moins 90 %, au moins 95 %, ou au moins 99 % ou 100 % du niveau le plus élevé du piston-plongeur), et/ou (iii) un piston-plongeur mis en fonctionnement en mode flottant, et/ou (iv) un piston-plongeur positionné de telle manière qu'il n'est pas sensiblement en contact avec le mélange ; et/ou (v) un mélangeur sans piston-plongeur ; et/ou (vi) un facteur de remplissage du mélange va de 25 % à 70 %. En option, le deuxième mélangeur peut être mis en fonctionnement à un facteur de remplissage du mélange, sur une base de poids sec, allant de 25 % à 70 %, de 25 % à 60 %, de 25 % à 50 %, ou de 30 % à 50 %. En option, le mélange avec le deuxième mélangeur peut être

effectué dans au moins l'une des conditions (i) à (vi) suivantes à n'importe quel moment entre 0 % à 100 % du temps de mélange, par exemple, de 10 % à 100 %, de 20 % à 100 %, de 30 % à 100 %, de 40 % à 100 %, ou le deuxième mélangeur est mis en fonctionnement dans au moins l'une des conditions (i) à (vi) suivantes pendant au moins 50 % du temps de mélange, par exemple, de 50 % à 100 %, de 60 % à 100 %, de 70 % à 100 %, de 80 % à 100 %, ou de 90 % à 100 % du temps de mélange.

[0102] La méthode inclut alors l'évacuation, du dernier mélangeur utilisé, du composite qui est formé de telle manière que le composite a une teneur en liquide de pas plus de 10 % en poids sur la base du poids total du composite. Des méthodes pour faire fonctionner un deuxième mélangeur qui sont appropriées sont décrites dans la Publ. PCT n° WO 2020/247663.

[0103] Les composites préparés par l'une quelconque des méthodes divulguées ici peuvent être constitués de caoutchouc naturel et d'une charge, à savoir, aucun caoutchouc chimique n'est présent. En variante, outre la charge et le caoutchouc naturel, le composite peut comprendre au moins un additif choisi parmi des anti-dégradants et des agents de couplage. En variante, les composites peuvent inclure un ou plusieurs caoutchoucs chimiques. Dans une autre variante, le composite peut être des compositions portant des vulcanisants.

[0104] Des additifs peuvent également être incorporés dans les étapes de mélange et/ou de formulation (par exemple, que ce soit dans un mélange à un seul stade, ou le deuxième stade ou le troisième stade d'un mélange à plusieurs stades) ; les additifs types incluent les anti-dégradants, les agents de couplage, et un ou plusieurs caoutchoucs chimiques pour permettre la dispersion de la charge dans l'élastomère. Les caoutchoucs chimiques, tels que définis ici, incluent un ou plusieurs de : auxiliaires de traitement (pour fournir une facilité du mélange et du traitement du caoutchouc, par exemple diverses huiles et plastifiants, cire), activateurs (pour activer le procédé de vulcanisation, par exemple oxyde de zinc et acides gras), accélérateurs (pour accélérer le procédé de vulcanisation, par exemple sulfénamides et thiazoles), agents de vulcanisation (ou vulcanisants, pour réticuler les caoutchoucs, par exemple soufre, peroxydes), et autres additifs pour caoutchouc, tels que, mais sans s'y limiter, les retardants, les co-agents, les peptisants, les agents favorisant l'adhérence (par exemple, utilisation de sels de cobalt pour favoriser l'adhérence du câblé d'acier aux élastomères à base de caoutchouc, par exemple, tel que décrit dans le brevet U.S. n° 5 221 559 et la Publ. de brevet U.S. n° 2020/0361242), les résines (par exemple, agents poisson, résines de traction), les ignifugeants, les colorants, les agents d'expansion, les additifs pour réduire l'accumulation de chaleur (HBU), et les agents de liaison tels que ceux décrits dans la Dema. Prov. U.S. n° 63/123 386. En option, les caoutchoucs chimiques peuvent comprendre des auxiliaires de traitement et des activateurs. En tant qu'autre

option, les un ou plusieurs autres caoutchoucs chimiques sont choisis parmi l'oxyde de zinc, des acides gras, des sels de zinc d'acides gras, une cire, des accélérateurs, des résines, et une huile de traitement.

[0105] Dans toute méthode de production d'un composite divulgué ici, la méthode peut en outre inclure une ou plusieurs des étapes suivantes, après formation du composite :

- une ou plusieurs étapes de maintien à température ;
- une ou plusieurs étapes de séchage peuvent être utilisées pour sécher davantage le composite pour obtenir un composite séché ;
- une ou plusieurs étapes d'extrusion ;
- une ou plusieurs étapes de calandrage ;
- une ou plusieurs étapes de laminage pour obtenir un composite laminé ;
- une ou plusieurs étapes de granulation ;
- une ou plusieurs étapes de découpe ;
- une ou plusieurs étapes de mise en balles pour obtenir un produit ou un mélange mis en balles ;
- le mélange ou le produit mis en balles peut être dissocié pour former un mélange granulé ; et/ou
- une ou plusieurs étapes de mélange ou de formulation ; et/ou
- une ou plusieurs étapes de mise en feuilles.

[0106] À titre d'exemple supplémentaire, la séquence suivante d'étapes peut se produire et chaque étape peut être répétée tout nombre de fois (avec des réglages identiques ou différents), après formation du composite :

- une ou plusieurs étapes de maintien à température pour développer davantage d'élasticité
- une ou plusieurs étapes de refroidissement
- le séchage supplémentaire du composite pour obtenir un composite davantage séché ;
- le mélange ou la formulation du composite pour obtenir un mélange formulé ;
- le laminage du mélange formulé pour obtenir un mélange laminé (par exemple, laminage à cylindre) ;
- la granulation du mélange laminé ;
- optionnellement la mise en balles du mélange après la granulation pour obtenir un mélange mis en balles ;
- optionnellement la dissociation du mélange mis en balles et le mélange.

[0107] De plus, ou en variante, le composite peut être formulé avec un ou plusieurs antidégradants, oxyde de zinc, acides gras, sels de zinc d'acides gras, cire, accélérateurs, résines, huile de traitement et/ou agents de durcissement, et vulcanisé pour former un vulcanisat. De tels composés vulcanisés peuvent avoir une ou plusieurs propriétés

améliorées, telles qu'une ou plusieurs propriétés de caoutchouc améliorées, telles que, mais sans s'y limiter, une hystérésis, une résistance à l'usure et/ou une résistance au roulement améliorées, par exemple, dans les pneus, ou une résistance mécanique et/ou à la traction améliorée, ou une tan delta améliorée et/ou un rapport de contraintes de traction amélioré, et autres.

[0108] À titre d'exemple, dans une étape de formulation, les ingrédients, à l'exception du soufre ou des autres agents de réticulation et de l'accélérateur, sont combinés au composite pur dans un appareil de mélange (les non-vulcanisants et/ou antidégradants, sont souvent prémélangés et collectivement appelés « fines ». L'appareil de mélange le plus courant est le mélangeur interne, par exemple, le mélangeur Banbury® ou Brabender®, mais d'autres mélangeurs, tels que des mélangeurs continus (par exemple, extrudeuses), peuvent également être employés. Ci-après, dans une dernière ou deuxième étape de formulation, l'agent de réticulation, par exemple, du soufre, et un accélérateur (si nécessaire) (collectivement appelés vulcanisants) sont ajoutés. En tant qu'autre option, la formulation peut comprendre la combinaison du composite avec un ou plusieurs d'antidégradants, oxyde de zinc, acides gras, sels de zinc d'acides gras, cire, accélérateurs, résines, huile de traitement et agents de durcissement dans un stade ou une étape à simple formulation, par exemple, les vulcanisants peuvent être ajoutés avec des fines dans le même stade de formulation. L'étape de formulation est fréquemment effectuée dans le même type d'appareil que l'étape de mélange mais peut être effectuée sur un type différent de mélangeur ou d'extrudeuse ou sur un laminoir à cylindres. L'homme du métier reconnaîtra que, une fois que les vulcanisants ont été ajoutés, la vulcanisation commencera une fois que les conditions d'activation convenant à l'agent de réticulation seront atteintes. Ainsi, lorsque du soufre est utilisé, la température pendant le mélange est de préférence maintenue sensiblement en dessous de la température de durcissement.

[0109] Sont ici également divulguées des méthodes de fabrication d'un vulcanisat. La méthode peut inclure les étapes d'au moins durcissement d'un composite en présence d'au moins un agent de durcissement. Le durcissement peut être accompli par application de chaleur, pression, ou les deux, tel que connu dans l'art.

[0110] Par rapport à ce vulcanisat, le vulcanisat peut avoir une ou plusieurs propriétés élastomères. Par exemple, un vulcanisat contenant de la silice peut avoir un rapport de contraintes de traction M300/M100 d'au moins 4,3, au moins 4,5, au moins 5,0, ou allant de 4,3 à 5,5. Un vulcanisat comprenant du noir de carbone peut avoir un rapport de contraintes de traction M300/M100 d'au moins 5,9, par exemple, d'au moins 6,0, au moins 6,1, au moins 6,2, tel qu'évalué par l'ASTM D412, dans laquelle M100 et M300 font référence à la contrainte de traction pour un allongement de 100 % et 300 %, respectivement.

- [0111] En variante ou de plus, le vulcanisat peut avoir une  $\tan \delta$  maximale (60 °C) non supérieure à 0,22, par exemple, non supérieure à 0,21, non supérieure à 0,2, non supérieure à 0,19, non supérieure à 0,18, par exemple, non supérieure à 0,16, non supérieure à 0,15, non supérieure à 0,14, non supérieure à 0,13, non supérieure à 0,12, ou non supérieure à 0,11.
- [0112] Les vulcanisats préparés à partir des présents composites (par exemple, ceux fabriqués par l'un quelconque des procédés présentement divulgués de mélange de charge humide, d'élastomère solide et de résine dans les conditions de mélange divulguées de  $T_z$  ou de vitesse périphérique, que ce soit à un seul stade ou à plusieurs stades) peuvent montrer des propriétés améliorées. Par exemple, les vulcanisats préparés à partir des présents composites peuvent avoir des propriétés améliorées par rapport à un vulcanisat préparé à partir d'un composite fabriqué par mélange par voie sèche d'élastomère solide, de charge non humidifiée et de résine (« composite de mélange par voie sèche »), en particulier les composites de mélange par voie sèche ayant la même composition (« équivalent de mélange par voie sèche »). Ainsi, la comparaison est faite entre des mélanges par voie sèche et les présents procédés de mélange entre charges, élastomères, charge de charge (par exemple,  $\pm 5\%$  en poids,  $\pm 2\%$  en poids), et formulation de composé (incluant la résine), et optionnellement additifs de durcissement comparables. Dans ces conditions, le vulcanisat a une valeur  $\tan \delta$  qui est inférieure à une valeur  $\tan \delta$  d'un vulcanisat préparé à partir d'un composite de mélange par voie sèche ayant la même composition. De plus ou en variante, le vulcanisat a un rapport de contraintes de traction, M300/M100, qui est supérieur à un rapport de contraintes de traction d'un vulcanisat préparé à partir d'un composite de mélange par voie sèche ayant la même composition, dans laquelle M100 et M300 font référence à la contrainte de traction pour un allongement de 100 % et 300 %, respectivement.
- [0113] Sont ici également divulgués des articles faits de ou contenant le composite ou les vulcanisats divulgués ici.
- [0114] Le composite peut être utilisé pour produire un produit contenant un élastomère ou un caoutchouc. En option, le composite élastomère peut être utilisé dans ou produit pour une utilisation, par exemple, pour former un vulcanisat à incorporer dans diverses parties d'un pneu, par exemple, des bandes de roulement de pneu (telles que des bandes de roulement de pneu sur route ou hors route), y compris la chape et la base, la sous-chape, les gommés intérieures, les flancs de pneu, les carcasses de pneu, les inserts de flanc de pneu, la couche de liaison métallique pour pneus, et la gomme de pied pour pneus rechapés, dans les pneus pneumatiques ainsi que les pneus non pneumatiques ou solides. En variante ou de plus, un composite élastomère (et ensuite un vulcanisat) peut être utilisé pour des tuyaux, joints, joints d'étanchéité, coupe-froid,

essuie-glace, composants automobiles, chemises, coussins, boîtiers, éléments de roue et de chenille, inserts de flanc de pneu, couche de liaison métallique pour pneus, et gomme de pied pour pneus rechapés, dans les pneus pneumatiques ainsi que les pneus non pneumatiques ou solides. En variante ou de plus, un composite élastomère (et ensuite un vulcanisat) peut être utilisé pour des tuyaux, joints, joints d'étanchéité, articles anti-vibration, chenilles, plaquettes de chenille pour les équipements propulsés par chenille tels que les bulldozers, etc., supports de moteur, stabilisateurs anti-sismiques, équipements miniers tels que cribles, enveloppes d'équipement minier, courroies transporteuses, chemises de cheminée, chemises de pompe à suspension épaisse, composants de pompe à boues tels que turbines, sièges de soupape, corps de soupape, bossages de piston, tiges de piston, plongeurs, turbines pour diverses applications telles que le mélange de suspensions épaisses et les turbines à pompe à suspension épaisse, chemises de broyeur, cyclones et hydrocyclones, joints d'expansion, équipement maritime tel que les enveloppes pour pompes (par exemple, pompes de dragage et pompes de moteur hors-bord), tuyaux (par exemple, tuyaux de dragage et tuyaux de moteur hors-bord), et autres équipements maritimes, joints d'arbre pour applications maritimes, pétrolières, aérospatiales, et autres, arbres de transmission, enveloppes pour tuyauterie pour transporter, par exemple, les sables bitumineux et/ou les sables pétrolifères, et autres applications où une résistance à l'abrasion et/ou des propriétés dynamiques augmentées sont souhaitées. En outre, le composite élastomère, par l'intermédiaire du composite élastomère vulcanisé, peut être utilisé dans des rouleaux, des cames, des arbres, des tuyaux, des douilles de palier pour véhicules, ou autres applications où une résistance à l'abrasion et/ou des propriétés dynamiques augmentées sont souhaitées.

[0115] En conséquence, les articles incluent des bandes de roulement de pneu de véhicule incluant la chape et la base, les flancs, la sous-chape, les gommes intérieures, les composants de couche de liaison métallique, les carcasses de pneu, les supports de moteur, les douilles de palier, les courroies transporteuses, les dispositifs anti-vibration, les coupe-froid, les essuie-glace, les composants automobiles, les joints, les joints d'étanchéité, les tuyaux, les chemises, les coussins, les boîtiers, et les éléments de roue ou de chenille. Par exemple, l'article peut être une bande de roulement à plusieurs composants, tel que divulgué dans les brevets U.S. n° 9 713 541, 9 713 542, 9 718 313 et 10 308 073.

[0116] Par exemple, les composés de caoutchouc (vulcanisats) dérivés des composites divulgués ici (composites préparés par les méthodes divulguées ici) peuvent être utilisés pour une bande de roulement pour camion ou des bandes de roulement pour voiture et véhicule utilitaire (PC/LT), par exemple, des bandes de roulement pour véhicules électriques (VE). Par exemple, l'élastomère dans le composé de caoutchouc

(ou composite) peut être un SBR (par exemple, SSBR, SBR fonctionnalisé, etc.), ou un mélange homogène de SBR et de BR et la charge peut être de la silice ou un mélange homogène de silice/noir de carbone. Par exemple, la charge peut être principalement de la silice, par exemple, au moins 50 % de silice, au moins 75 % de silice, au moins 90 % de silice, au moins 95 % de silice en poids, par rapport au poids total de la charge (base sèche) avec le reste étant du noir de carbone. En tant qu'autre exemple, l'élastomère peut être du caoutchouc naturel et la charge peut être de la silice ou un mélange homogène de silice/noir de carbone tel que divulgué ici. La silice peut avoir une charge d'au moins 20 pce, tel que divulgué ici, ou peut avoir des charges supérieures, par exemple, d'au moins 50 pce tel que divulgué ici (par exemple, au moins 60 pce, au moins 70 pce, etc.). Un caoutchouc naturel purifié, époxydé, et du polyisoprène peuvent être utilisés en combinaison avec de la silice et des résines dans le procédé de mélange par voie humide pour préparer des compositions de caoutchouc pour applications de bande de roulement de pneu pour voiture et véhicule utilitaire. Les résines peuvent être sélectionnées pour améliorer la traction sur route humide et optionnellement l'aptitude au changement de direction. Par exemple, lorsque le composé de caoutchouc comprend du caoutchouc naturel et de la silice (et optionnellement une quantité mineure de noir de carbone), la résine peut être une résine en C5. En tant qu'autre exemple, lorsque le composé de caoutchouc comprend du SBR (par exemple, SBR fonctionnalisé) et de la silice (et optionnellement une quantité mineure de noir de carbone), la résine peut être une résine en C9. En tant qu'autre exemple, lorsque le composé de caoutchouc comprend un mélange homogène de SBR/BR et de silice (et optionnellement une quantité mineure de noir de carbone), la résine peut être une résine en C5/C9.

### **EXEMPLES**

- [0117] Les Exemples décrivent la préparation de composites élastomères et de vulcanisats correspondants à partir de divers élastomères et charges.
- [0118] Tous les mélanges et formulations ont été effectués avec un mélangeur BR-1600 Banbury® (« BR1600 » ; Fabricant : Farrel) fonctionnant avec des rotors tangentiels à 2 ailes (2WL), fournissant une capacité de 1,6 l.
- [0119] La teneur en eau dans le composite évacué a été mesurée en utilisant une balance à humidité (Modèle : HE53, Fabricant : Mettler Toledo NA, Ohio). Le composite a été découpé en petits morceaux (taille : longueur, largeur, hauteur < 5 mm) et 2 à 2,5 g de matériau ont été placés sur un disque/une plaque jetable en aluminium qui a été placé à l'intérieur de la balance à humidité. La perte de poids a été enregistrée pendant 30 minutes à 125 °C. À la fin des 30 minutes, la teneur en humidité pour le composite a été enregistrée comme étant :

[0120]  $teneur\ en\ humidit\ e\ du\ composite = (poids\ initial - poids\ final / poids\ initial) * 100.$

[0121] De petites quantités de matières organiques volatiles (< 0,1 % en poids) peuvent être incluses dans les valeurs des essais d'humidité.

[0122] Les essais suivants ont été utilisés pour obtenir des données de performance sur chacun des vulcanisats :

- La contrainte de traction pour un allongement de 100 % (M100) et la contrainte de traction pour un allongement de 300 % (M300) ont été évaluées par l'ASTM D412 (Méthode d'essai A, Filière C) à 23 °C, une humidité relative de 50 % et à une vitesse de tête d'équerre de 500 mm/min. Des extensomètres ont été utilisés pour mesurer la déformation due à la traction. Le rapport de M300/M100 est appelé rapport de contraintes de traction (ou rapport de modules).
- La  $\tan \delta$  max a été mesurée avec un rhéomètre ARES-G2 (Fabricant : TA Instruments) en utilisant une géométrie de plaques parallèles d'un diamètre de 8 mm en mode torsion. La taille diamétrale du spécimen de vulcanisat était de 8 mm de diamètre et environ 2 mm d'épaisseur. Le rhéomètre a été mis en fonctionnement à une température constante de 60 °C et à une fréquence constante de 10 Hz. Des balayages de déformation ont été menés à une amplitude de déformation de 0,1 à 68 %. Des mesures ont été prises au niveau de dix points par décade et la  $\tan \delta$  mesurée maximale («  $\tan \delta$  max ») a été rapportée, également appelée «  $\tan \delta$  », sauf indication contraire. La  $T_g G''$  max a été mesurée avec le même instrument en utilisant une géométrie de plaques parallèles d'un diamètre de 8 mm en mode torsion. La taille diamétrale du spécimen de vulcanisat était de 8 mm de diamètre et environ 2 mm d'épaisseur. Le rhéomètre a été mis en fonctionnement à une fréquence constante de 10 Hz. Des balayages de température ont été menés de 80 à - 110 °C. La température à la valeur maximale de  $G''$  a été rapportée comme étant  $T_g G''$  max.
- La résistance à la déchirure au niveau de la filière B a été mesurée par l'ASTM D624 à 23 °C en utilisant un spécimen entaillé tiré à raison de 500 mm/min. à partir d'une machine d'essais de traction. La force maximale requise pour déchirer l'éprouvette est utilisée pour calculer la résistance à la déchirure
- Des mesures de résistivité volumique (Ohm-cm) ont été réalisées sur des plaques de caoutchouc de 2 mm d'épaisseur découpées à partir de feuilles avec une filière de résistivité de 2"x5". Les deux extrémités de la feuille (espacées de ~ 5") ont été peintes avec une peinture Conductive Silver Paint 187 (Electron Microscopy Sciences) sur les deux côtés de la plaque et séchées

pendant une nuit. Des pinces de résistivité ont été attachées aux bords peints et la tension a été mesurée avec un appareil de mesure Wavetek®. Pour les lectures de résistance au-delà de 2 000 M Ohms, les mesures ont été réalisées avec un appareil de mesure Dr. Kamphausen Milli-TO 2.

[0123] Exemple 1

[0124] Cet Exemple décrit la préparation de composites, et de vulcanisats correspondants, comprenant un élastomère, de la silice et une résine. Les composites ont été préparés par des méthodes de mélange par voie sèche et des méthodes de mélange par voie humide dans lesquelles un élastomère solide a été mélangé avec une charge humide. Chaque méthode de mélange a été effectuée avec et sans résine.

[0125] Les élastomères utilisés étaient un SBR fonctionnalisé en solution (HPR950, JSR Corp), un caoutchouc butadiène (« BR » ; caoutchouc butadiène BUNA® CB 24, Lanxess, Allemagne), et un caoutchouc naturel (RSS3 « NR », Hokson Caoutchouc, Malaisie). La silice utilisée était la silice précipitée ZEOSIL® Z1165 MP de Solvay USA Inc., Cranbury, N.J. L'agent de couplage était un agent de couplage silane Si-69 (« Si69 » ; Evonik Industries). L'agent de couplage silane a été ajouté conjointement avec la première partie de silice. De la silice sèche ayant une teneur en humidité de 7,5 % en poids d'humidité a été alimentée à un taux de 460 livres/h à un mélangeur à broche FEECO continu. De l'eau a été pulvérisée en utilisant deux buses à fente dans le mélangeur à broche situé juste après l'endroit où la silice sèche entrait dans le mélangeur à broche. Le taux de pulvérisation de l'eau était de 486 livres/h. Des pastilles uniformes de silice humide entre 60 et 120 mesh ont été évacuées avec 53 % en poids d'eau. Les propriétés des élastomères sont montrées dans le Tableau 1.

[0126] [Tableaux1]

Grade de l'élastomère	Teneur en styrène (%)	Teneur en vinyle (%)	Teneur en cis 1,4 (%)	Viscosité de Mooney, ML(1+4) à 100 °C	Tg du polymère (°C)
fSSBR - HPR950	28	59		75	-27
Caoutchouc naturel - RSS3				N/A	-63
BR à teneur élevée en cis - Buna CB24			96	44	-106

[0127] Les résines utilisées étaient la résine Impera™ R1607 (« R1607 »), la résine Impera™ D1606 (« D1606 »), la résine Impera™ G1750 (« G1750 ») et la résine

Permalyn™ 5095 (« 5095 »), toutes de Eastman Chemical Co. Les propriétés des résines sont montrées dans le Tableau 2 ci-dessous.

[0128] [Tableaux2]

Grade de la résine	Type de résine	Tg de la résine, °C	Point de ramollissement par bille et anneau, °C
R1607	C5	46	100
D1606	C5/C9	40	90
G1750	C9	50	100
5095	Colophane	45	88

[0129] Un mélange homogène f-SSBR/BR d'un rapport 70/30 et ayant des charges de silice (50 à 70 pce) avec ou sans résines a été inclus en tant que références de bande de roulement pour voiture ou véhicule utilitaire. Des compositions de caoutchouc naturel/silice, ayant diverses charges de silice (50 à 70 pce, toutes sur base sèche) et de résine (0, 13 et 25 pce) ont été préparées à une dureté Shore A égale des composés par l'intermédiaire d'un mélange par voie sèche conventionnel, à titre de comparaisons pour les compositions de caoutchouc provenant du procédé de mélange par voie humide. La charge d'agent de couplage silane de 10 % en poids de la charge de silice a été utilisée pour tous les composés. Du noir de carbone (CB) à une charge de 4 pce (ASTM grade N134, fourni sous forme de noir de carbone VULCAN® 10H) était également présent dans chaque composé de caoutchouc.

[0130] Un protocole de mélange à trois stades a été suivi pour préparer la référence de mélange par voie sèche de SBR/BR et NR et les composés de comparaison. Les protocoles de mélange de stade 1 pour les composés de référence et de comparaison et pour les composés expérimentaux sont montrés dans le Tableau 3 et le Tableau 4, respectivement. Une température TCU de 80 °C, une vitesse de rotor de 70 tr/min, et un facteur de remplissage de 70 % ont été appliqués dans le mélange par voie sèche de stade 1 tandis qu'une température TCU de 90 °C, une vitesse de rotor de 100 tr/min, et un facteur de remplissage de 70 % au stade 1 ont été appliqués pour le mélange par voie humide. Pour le procédé de mélange par voie sèche, du ZnO (3 pce), de l'acide stéarique (2 pce), de la 6PPD (1,5 pce), du TMQ (1,5 pce) et de la cire (1,5 pce) ont été ajoutés avec l'agent de couplage et la résine (le cas échéant) pendant le mélange de premier stade, tel qu'indiqué dans le Tableau 3. Les intervalles de temps font référence à la période de temps à compter du démarrage du mélange, défini comme étant « 0 s ». Après le mélange de stade 1, la teneur en eau des composites était inférieure à 2,0 % en poids.

[0131] [Tableaux3]

Temps (s)	Temp (°C)	Description
0	80	Ajout du polymère
30		Ajout de 2/3 de la silice, du CB, de l'agent de couplage, de la résine (le cas échéant)
90		Ajout de la silice restante
120		Balayage
180		Ajout de ZnO, d'acide stéarique, de 6 PPD, de TMQ, de cire
240		Raclage/balayage
300	160	Déversement à 300 s et ajustement des tr/min pour atteindre une temp < 160 °C si nécessaire

[0132] [Tableaux4]

Temps (s)	Temp (°C)	Description
0	90	Ajout du polymère
30		Ajout de 3/4 de la silice, du CB, de l'agent de couplage, de la résine (le cas échéant)
150	125	Balayage et ajout de la silice restante à 150 s ou 125 °C
190		Balayage
	150	Ajout de 6 PPD
	155	Raclage/balayage
	160	Déversement

[0133] Les mêmes protocoles de deuxième et troisième stade ont été utilisés pour préparer des composés de caoutchouc mélangés à la fois par voie sèche et humide (Tableaux 5 et 6, respectivement), à l'exception du fait que pour le composite mélangé par voie humide, du ZnO (3 pce), de l'acide stéarique (2 pce), de la 6PPD (1,5 pce), du TMQ (1,5 pce) et de la cire (1,5 pce) ont été ajoutés pendant le mélange de deuxième stade tel qu'indiqué dans le Tableau 5. Les conditions du stade 2 étaient : Temp TCU = 50 °C ; vitesse de rotor = 80 tr/min ; pression de rampe = 2,8 bar ; Facteur de remplissage = 68 %. Les conditions du stade 3 étaient : Temp TCU = 50 °C ; vitesse de rotor = 60 tr/min ; pression de rampe = 2,8 bar ; Facteur de remplissage = 65 %. Pour le mélange du stade final, des vulcanisants (soufre et TBBS) ont été ajoutés où le niveau de TBBS a été ajusté sur la base de la charge de silice dans la formulation de

composé (voir Tableaux 7 à 10 pour les quantités réelles ajoutées).

[0134] [Tableaux5]

Temps (s)	Description
0	Ajout du composite de stade 1
30	Ajout de ZnO, d'acide stéarique, de 6 PPD, de TMQ, de cire (pour les composites de mélange par voie humide)
90	Raclage/balayage
180	Déversement à 180 s et ajustement des tr/min pour atteindre une temp < 150 °C

[0135] [Tableaux6]

Temps (s)	Description
0	Ajout de ½ de composite de stade 2/vulcanisants/composite restant
30	Balayage
90	Déversement, ajustement des tr/min pour atteindre une temp < 110 °C

[0136] Après le stade final, les composites ont été mis en feuilles sur un laminoir à 2 cylindres mis en fonctionnement à 50 °C et environ 22 tr/min, suivi de six passages avec un écartement de pincement d'environ 5 mm. Les composés finaux ont été mis en feuilles à une épaisseur de 2,4 mm sur un laminoir à 2 cylindres mis en fonctionnement à 50 °C. Les composés finaux ont été durcis dans une presse chauffée (2 500 livres) à 150 °C pendant 30 min.

[0137] Les Tableaux 7 à 10 montrent les propriétés de composés de caoutchouc durcis contenant des résines en C5, en C5/C9, en C9 et de colophane, respectivement, conjointement avec les échantillons comparatifs dans lesquels les composites ont été préparés par mélange par voie sèche avec et sans résine ou par mélange par voie humide sans résine. « OL » fait référence à au-dessus de la limite de la cellule de charge, indiquant que le composé était trop rigide.

[0138] [Tableaux7]

Ingrédient	1	2	3	4	5	6	7	8	9
fSSBR HPR950	70	70	70						
BR CB24	30	30	30						
RSS3				100	100	100	100	100	100
Résine en C5				0	13	25	0	13	25
Résine en C9	0	13	25						
Pastilles de silice sèche	50	60	70	50	60	70			
Pastilles de silice humide							50	60	70
Noir de carbone N134	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Agent de couplage Si69	5	6	7	5	6	7	5	6	7
TBBS	2,0	2,1	2,2	2,0	2,1	2,2	2,0	2,1	2,2
Soufre	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
Propriétés									
M100 à 60 °C, MPa	3,2	2,5	2,2	2,7	2,3	2,0	3,0	2,4	1,9
M300 à 60 °C, MPa	11,8	9,1	7,9	10,6	8,8	7,1	13,3	11,2	8,6
M300/M100 à 60 °C	3,7	3,7	3,6	3,9	3,8	3,5	4,5	4,6	4,4
Résistance à la déchirure au niveau de la filière B à	49	55	61	142	144	101	123	129	113

23 °C, KNm									
tan $\delta$ max à 60 °C - Balayage de déformation	0,09 2	0,129	0,161	0,139	0,190	0,233	0,082	0,117	0,174
Tg G", °C - Balayage de Temp.	-51,3	-41,9	OL	-54,0	-51,4	-48,9	-54,2	-50,7	-48,9

[0139] [Tableaux8]

Ingrédient	1	2	3	4	11	12	7	14	15
fSSBR HPR950	70	70	70						
BR	30	30	30						
NR				100	100	100	100	100	100
Résine en C5/C9				0	13	25	0	13	25
Résine en C9	0	13	25						
Pastilles de silice sèche	50	60	70	50	60	70			
Pastilles de silice humide							50	60	70
Noir de carbone N134	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Agent de couplage Si69	5,0	6,0	7,0	5,0	6,0	7,0	5,0	6,0	7,0
TBBS	2,0	2,1	2,2	2,0	2,1	2,2	2,0	2,1	2,2
Soufre	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
Propriétés									
M100 à 60 °C, MPa	3,2	2,5	2,2	2,7	2,4	2,0	3,0	2,8	2,1
M300 à 60 °C, MPa	11,8	9,1	7,9	10,6	9,4	7,1	13,3	12,7	10,8
M300/M100 à 60 °C	3,7	3,7	3,6	3,9	3,9	3,6	4,5	4,6	5,1
Résistance à la déchirure au niveau de la filière B à	49	55	61	142	145	134	123	121	124

23 °C, KNm									
tan $\delta$ max à 60 °C - Balayage de déformation	0,092	0,129	0,161	0,139	0,173	0,227	0,082	0,113	0,150
Tg G", °C - Balayage de Temp.	-51,3	-41,9	OL	-54,0	-51,3	-48,6	-54,2	-50,8	-48,3

[0140] [Tableaux9]

Ingrédient	1	2	3	4	17	18	7	20	21
fSSBR HPR950	70	70	70						
BR	30	30	30						
NR				100	100	100	100	100	100
Résine en C9	0	13	25	0	13	25	0	13	25
Pastilles sèches de Z1165MP	50	60	70	50	60	70			
Pastilles humides de Z1165MP							50	60	70
N134	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Si69	5	6	7	5	6	7	5	6	7
TBBS	2,0	2,1	2,2	2,0	2,1	2,2	2,0	2,1	2,2
Soufre	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
Propriétés									
M100 à 60 °C, MPa	3,2	2,5	2,2	2,7	2,4	2,1	3,0	2,84	2,4
M300 à 60 °C, MPa	11,8	9,1	7,9	10,6	9,0	7,6	13,3	11,4	11,5
M300/M100 à 60 °C	3,7	3,7	3,6	3,9	3,7	3,6	4,5	4,7	4,8
Résistance à la déchirure au niveau de la filière B à 23 °C, KNm	49	55	61	142	140	145	123	116	122
tan δ max à 60 °C - Balayage de	0,092	0,129	0,161	0,139	0,192	0,242	0,082	0,112	0,155

déformation									
Tg G", °C - Balayage de Temp.	-51,3	-41,9	OL	-54,0	-51,0	-48,3	-54,2	-50,4	-47,9

[0141] [Tableaux10]

Ingrédient	1	2	3	4	23	24	7	26	27
fSSBR HPR950	70	70	70						
BR CB24	30	30	30						
RSS3				100	100	100	100	100	100
Résine en C9	0	13	25						
Résine de colophane				0	13	25	0	13	25
Pastilles sèches de Z1165MP	50	60	70	50	60	70			
Pastilles humides de Z1165MP							50	60	70
Noir de carbone N134	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Si69	5	6	7	5	6	7	5	6	7
TBBS	2,0	2,1	2,2	2,0	2,1	2,2	2,0	2,1	2,2
Soufre	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
Propriétés									
M100 à 60 °C, MPa	3,2	2,5	2,2	2,7	2,3	2,1	3,0	2,6	2,4
M300 à 60 °C, MPa	11,8	9,1	7,9	10,6	8,5	7,8	13,3	11,5	10,3
M300/M100 à 60 °C	3,7	3,7	3,6	3,9	3,7	3,7	4,5	4,4	4,3
Résistance à la déchirure au niveau de la filière B à 23 °C,	49	55	61	142	144	127	123	131	147

KNm									
tan $\delta$ max à 60 °C - Balayage de déformation	0,092	0,129	0,161	0,139	0,202	0,248	0,082	0,131	0,170
Tg G", °C - Balayage de Temp.	-51,3	-41,9	OL	-54,0	-50,7	-48,8	-54,2	-50,6	-48,7

[0142] D'après le Tableau 7, on peut voir que le procédé de mélange par voie humide a conduit à des compositions de NR/silice/résine en C5 ayant des valeurs M300/M100 accrues et une tan  $\delta$  de perte d'hystérésis réduite à 60 °C comparativement aux compositions de NR/silice/résine mélangées par voie sèche. Les composés de NR/silice mélangés par voie sèche présentaient une tan delta de perte d'hystérésis supérieure à 60 °C comparativement aux composés fSSBR/BR. Les composés de NR/silice mélangés par voie humide présentaient une tan delta de perte d'hystérésis à 60 °C qui correspond à celle des composés fSSBR/BR. L'introduction de résine dans les compositions de NR/silice a conduit à une Tg accrue (température à G'' max d'après le balayage de température), indiquant une performance de traction sur route humide améliorée des pneus. Les compositions de NR/silice avec ou sans résines présentaient également une résistance à la déchirure au niveau de la filière B considérablement accrue comparativement aux compositions de fSSBR/BR/silice avec ou sans résines, indiquant une meilleure performance des pneus dans des conditions de service plus sévères telles qu'une charge lourde et une contrainte élevée.

[0143] D'après le Tableau 8, on peut voir que le procédé de mélange par voie humide a conduit à des compositions de NR/silice/résine en C5/C9 ayant des valeurs M300/M100 accrues et une tan  $\delta$  de perte d'hystérésis réduite à 60 °C comparativement aux compositions de NR/silice/résine mélangées par voie sèche. Le rapport M300/M100 à 60 °C augmentait lorsque les charges de silice/résine étaient élevées. Les composés de NR/silice mélangés par voie humide présentaient une tan delta de perte d'hystérésis à 60 °C qui correspond à celle des composés f-SSBR/BR. L'introduction de résine dans les compositions de NR/silice a conduit à une Tg accrue (température à G'' max d'après le balayage de température), indiquant une performance de traction sur route humide améliorée des pneus. Les compositions de NR/silice avec ou sans résines présentaient également une résistance à la déchirure au niveau de la filière B considérablement accrue comparativement aux compositions de fSSBR/BR/silice avec ou sans résines, indiquant une meilleure performance des pneus dans des conditions de service plus sévères telles qu'une charge lourde et une contrainte

élevée.

- [0144] D'après le Tableau 9, on peut voir que le procédé de mélange par voie humide a conduit à des compositions de NR/silice/résine en C9 ayant des valeurs M300/M100 accrues et une  $\tan \delta$  de perte d'hystérésis réduite à 60 °C comparativement aux compositions de NR/silice/résine mélangées par voie sèche. Le rapport M300/M100 à 60 °C augmentait lorsque les charges de silice/résine étaient élevées. Les composés de NR/silice mélangés par voie humide présentaient une  $\tan \delta$  de perte d'hystérésis à 60 °C qui correspond à celle des composés fSSBR/BR. L'introduction de résine dans les compositions de NR/silice a conduit à une Tg accrue (température à G'' max d'après le balayage de température), indiquant une performance de traction sur route humide améliorée des pneus. Les compositions de NR/silice avec ou sans résines présentaient également une résistance à la déchirure au niveau de la filière B considérablement accrue comparativement aux compositions de fSSBR/BR/silice avec ou sans résines, indiquant une meilleure performance des pneus dans des conditions de service plus sévères telles qu'une charge lourde et une contrainte élevée.
- [0145] D'après le Tableau 10, on peut voir que le procédé de mélange par voie humide a conduit à des compositions de NR/silice/résine de colophane ayant des valeurs M300/M100 accrues et une  $\tan \delta$  de perte d'hystérésis réduite à 60 °C comparativement aux compositions de NR/silice/résine mélangées par voie sèche. Les composés de NR/silice mélangés par voie humide présentaient une  $\tan \delta$  de perte d'hystérésis à 60 °C qui correspond à celle des composés fSSBR/BR. L'introduction de résine dans les compositions de NR/silice a conduit à une Tg accrue (température à G'' max d'après le balayage de température), indiquant une performance de traction sur route humide améliorée des pneus. Les compositions de NR/silice avec ou sans résines présentaient également une résistance à la déchirure au niveau de la filière B considérablement accrue comparativement aux compositions de fSSBR/BR/silice avec ou sans résines, indiquant une meilleure performance des pneus dans des conditions de service plus sévères telles qu'une charge lourde et une contrainte élevée.
- [0146] De tels résultats ont démontré que le procédé de mélange par voie humide peut conduire à des compositions de caoutchouc naturel contenant de la silice/silice ayant des propriétés comparables aux compositions de silice contenant du SSBR fonctionnalisé. Avec une performance mécanique améliorée et des propriétés d'hystérésis sensiblement augmentées, les compositions de NR/silice/résine mélangées par voie humide peuvent être de bons matériaux candidats pour les composés de bande de roulement pour pneus notamment appropriés pour les véhicules électriques (voiture ou véhicule utilitaire) pour une usure de la bande de roulement potentiellement améliorée et une résistance réduite au roulement. Avec de faibles niveaux de résines d'environ 10 à 15 pce, les compositions de caoutchouc peuvent également être utilisées pour les

bandes de roulement pour camion avec une traction sur route humide améliorée.

[0147] Exemple 2

[0148] Cet Exemple décrit la préparation de composites, et de vulcanisats correspondants, comprenant du caoutchouc naturel, du noir de carbone et de la résine. Les composites ont été préparés par des méthodes de mélange par voie sèche et des méthodes de mélange par voie humide dans lesquelles un élastomère solide a été mélangé avec une charge humide. Chaque méthode de mélange a été effectuée avec et sans résine.

[0149] Le noir de carbone utilisé était du noir de carbone Propel® X25 (« X25 » ; Cabot Corporation). L'élastomère utilisé était du caoutchouc naturel SMR20 (Hokson Rubber, Malaisie). Les descriptions techniques de ces caoutchouc naturels sont largement disponibles, tel que dans le Rubber World Magazine's Blue Book publié par Lippincott et Peto, Inc. (Akron, Ohio, États-Unis). Du noir de carbone humide a été préparé par laminage de pastilles sèches de noir de carbone avec un laminoir de 8" modèle MicroJet pour générer des particules de noir de carbone floconneux ayant 99,0 % des particules d'un diamètre inférieur à 10 µm. Ce noir de carbone floconneux a alors été mis sous forme de pastilles par voie humide dans une pastilleuse à broche. Le noir de carbone humide résultant (noir de carbone réhumidifié) avait une teneur en humidité de 57 %. La résine utilisée était une résine modifiée Oppera® PR373, une résine en C5/C9 de ExxonMobil, ayant une Tg = 44 °C et un point de ramollissement par bille et anneau de 89 °C.

[0150] Un protocole de mélange à trois stades a été suivi pour préparer les composés de mélange par voie sèche de référence et de mélange par voie humide. Les protocoles de mélange de stade 1 pour les composés de mélange par voie sèche et pour les composés de mélange par voie humide sont montrés dans le Tableau 11 et le Tableau 12, respectivement. Une température TCU de 50 °C, une vitesse de rotor de 80 tr/min, et un facteur de remplissage de 70 % ont été appliqués dans le mélange par voie sèche de stade 1 tandis qu'une température TCU de 85 °C, une vitesse de rotor de 105 tr/min, et un facteur de remplissage de 70 % au stade 1 ont été appliqués pour le mélange par voie humide. Pour le procédé de mélange par voie sèche, de la résine a été ajoutée avec un élastomère pendant le mélange de premier stade, tel qu'indiqué dans le Tableau 11. Les intervalles de temps font référence à la période de temps à partir du démarrage du mélange, défini comme étant « 0 s ».

[0151] [Tableaux11]

Temps (s)	Temp (°C)	Description
0	50	Ajout de polymère et de résine (le cas échéant)
30		Ajout de 2/3 du noir de carbone
90		Ajout du noir de carbone restant
120		Balayage
180		Ajout de ZnO, d'acide stéarique, de 6 PPD, de TMQ, de cire
240		Raclage/balayage
300	160	Déversement à 300 s et ajustement des tr/min pour atteindre une temp < 160 °C si nécessaire

[0152] [Tableaux12]

Temps (s)	Temp (°C)	Description
0	85	Ajout de polymère
30		Ajout de 3/4 du noir de carbone
150	125	Balayage et ajout du noir de carbone restant à 150 s ou 125 °C
190		Balayage
	150	Ajout de 6 PPD et de résine (le cas échéant)
	155	Raclage/balayage
	160	Déversement

[0153] Les protocoles des deuxième et troisième stades des Tableaux 5 et 6 ont été effectués pour des composés de caoutchouc mélangés à la fois par voie sèche et humide. Pour le composite mélangé par voie humide, du ZnO (3 pce), de l'acide stéarique (2 pce), de la 6PPD (0,5 pce), du TMQ (1,5 pce) et de la cire (1,5 pce) ont été ajoutés pendant le mélange de deuxième stade tel qu'indiqué dans le Tableau 5. Pour le mélange du stade final, des vulcanisants (1,2 pce de soufre et 1,4 pce de TBBS) ont été ajoutés selon le Tableau 6. Le Tableau 13 montre les propriétés des composés de caoutchouc durcis.

[0154] [Tableaux13]

Ingrédient	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
Mélange	Mélange par voie sèche					Mélange par voie humide				
NR (SMR20)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
CB sec X25	46	50	50	50	55					
CB humide X25						46	50	50	50	55
Résine en C5/C9			5	10	10			5	10	10
6PPD	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
TMQ	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5					
ZnO	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0					
SA	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0					
Cire	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5					
Propriétés										
Teneur en eau						1,2	1,0	1,0	1,3	1,0
Résistivité volumique, log Ohm.cm	2,7	2,5	2,5	2,8	2,7	3,1	2,8	3,3	3,5	3,2
M100 à 23 °C, MPa	2,8	3,2	2,6	2,3	2,6	2,6	3,0	2,6	2,3	2,5
M300 à 23 °C, MPa	16,3	18,2	15,0	13,1	14,6	16,7	18,5	16,8	14,9	16,0
M300/M100	5,8	5,7	5,8	5,7	5,7	6,3	6,3	6,4	6,5	6,3
Résistance à la déchirure au niveau de la filière B à 23 °C, KNm	183	163	179	177	184	169	163	144	151	133
tan $\delta$ max à 60 °C -	0,197	0,218	0,232	0,238	0,268	0,172	0,187	0,188	0,197	0,220

Balayage de déformation										
-------------------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

- [0155] D'après les données du Tableau 13, on peut également voir que les composés de caoutchouc mélangés par voie humide, comparativement aux composés analogues mélangés par voie sèche, ont fourni des valeurs M300/M100 accrues et une hystérésis réduite tel que reflété par les valeurs  $\tan \delta$  inférieures. On peut également voir que les composés de caoutchouc mélangés par voie humide, comparativement aux composés analogues mélangés par voie sèche, présentaient une résistivité électrique accrue. L'Ex. 29, qui est un composé mélangé par voie sèche sans résine, a la valeur de résistivité électrique la plus faible ( $\log$  résistivité  $= 2,5$ ). L'ajout de 10 pce de résine augmente la résistivité de l'échantillon de mélange par voie sèche (Ex. 31). Les exemples de mélange par voie humide fournissent une résistivité électrique accrue en particulier pour les échantillons dans lesquels de la résine a été ajoutée (voir Ex. 35 et Ex. 36). Cette augmentation de résistivité peut indiquer une microdispersion améliorée des charges à partir du procédé de mélange par voie humide.
- [0156] Les termes « comprenant », « ayant », « incluant » et « contenant » doivent être interprétés comme des termes ouverts (à savoir, signifiant « incluant, mais sans s'y limiter, ») sauf indication contraire. La citation de plages de valeurs ici est simplement destinée à servir de méthode raccourcie pour faire référence individuellement à chaque valeur séparée se trouvant à l'intérieur de la plage, sauf indication contraire ici, et chaque valeur séparée est incorporée dans le mémoire descriptif comme si elle était citée individuellement ici. Toutes les méthodes décrites ici peuvent être effectuées dans tout ordre approprié, sauf indication contraire ici ou si clairement contre-indiqué par le contexte. L'utilisation de l'un quelconque et de tous les exemples, ou d'une expression donnée à titre d'exemple (par exemple, « tel que ») fournie ici, est simplement destinée à mieux éclairer l'invention et ne pose pas de limitation sur la portée de l'invention, sauf revendication contraire. Aucune expression dans le mémoire descriptif ne doit être interprétée comme indiquant un élément non revendiqué comme étant essentiel à la mise en pratique de l'invention.

## Revendications

- [Revendication 1] Méthode de préparation d'un composite, comprenant :
- a. le chargement d'un mélangeur avec au moins un élastomère solide, une charge humide comprenant une charge et un liquide présent en une quantité d'au moins 15 % en poids sur la base du poids total de la charge humide, et une résine ;
  - b. dans une ou plusieurs étapes de mélange, le mélange du moins un élastomère solide, de la charge humide et de la résine pour former un mélange, et l'élimination d'au moins une partie du liquide du mélange par évaporation ; et
  - c. l'évacuation, du mélangeur, du composite comprenant la charge dispersée dans l'élastomère à une charge d'au moins 20 pce, dans laquelle le composite a une teneur en liquide de pas plus de 10 % en poids sur la base du poids total dudit composite.
- [Revendication 2] Méthode selon la revendication 1, dans laquelle la résine a une  $T_g$  d'au moins 25 °C.
- [Revendication 3] Méthode selon la revendication 1, dans laquelle la résine a une  $T_g$  allant de 25 °C à 110 °C.
- [Revendication 4] Méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle la résine a un point de ramollissement d'au moins 50 °C, tel que déterminé selon l'ASTM E-28.
- [Revendication 5] Méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle la résine a un point de ramollissement allant de 50 °C à 150 °C, tel que déterminé selon l'ASTM E-28.
- [Revendication 6] Méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle la résine est choisie parmi une ou plusieurs de résines en C5, de résines en C5/C9, de résines en C9, de résines de colophane, de résines de terpène, de résines de terpène modifiées par des groupes aromatiques, de résines de dicyclopentadiène, de résines d'alkylphénol, et de combinaisons de celles-ci.
- [Revendication 7] Méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle le chargement comprend le chargement du mélangeur avec des charges séparées de la résine et de la charge humide.
- [Revendication 8] Méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle

- le chargement comprend de multiples ajouts de l'élastomère solide, de la charge humide et/ou de la résine.
- [Revendication 9] Méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle ledit mélange est effectué en une étape de mélange.
- [Revendication 10] Méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle ledit mélange est effectué en deux étapes de mélange ou plus.
- [Revendication 11] Méthode selon la revendication 10, dans laquelle le mélange en (b) est une deuxième étape de mélange, dans laquelle une première étape de mélange comprend le mélange d'au moins une partie de l'élastomère solide et d'au moins une partie de la charge humide suivie du chargement du mélangeur avec la résine.
- [Revendication 12] Méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans laquelle le chargement en (a) comprend le chargement du mélangeur avec un mélange comprenant la résine et la charge humide.
- [Revendication 13] Méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans laquelle le chargement en (a) comprend le chargement du mélangeur avec une co-pastille comprenant la résine et la charge humide.
- [Revendication 14] Méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans laquelle dans au moins l'une des étapes de mélange, la méthode comprend la réalisation dudit mélange dans laquelle le mélangeur a au moins un moyen de contrôle de température qui est réglé à une température,  $T_z$ , de 65 °C ou plus.
- [Revendication 15] Méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans laquelle dans au moins l'une des étapes de mélange, la méthode comprend la réalisation dudit mélange avec un ou plusieurs rotors du mélangeur fonctionnant à une vitesse périphérique d'au moins 0,6 m/s pendant au moins 50 % du temps de mélange.
- [Revendication 16] Méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, dans laquelle la charge humide est choisie parmi au moins un matériau choisi parmi les matériaux carbonés, la silice, la nanocellulose, la lignine, les argiles, les nanoargiles, les oxydes de métal, les carbonates de métal, le carbone de pyrolyse, les graphènes, les oxydes de graphène, l'oxyde de graphène réduit, les nanotubes de carbone, les nanotubes de carbone à simple paroi, les nanotubes de carbone à multiples parois, ou les combinaisons de ceux-ci, et les matériaux revêtus et traités de ceux-ci.
- [Revendication 17] Méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, dans laquelle la charge humide comprend de la silice.
- [Revendication 18] Méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, dans

laquelle la charge humide comprend de la silice en une quantité d'au moins 50 % en poids par rapport au poids total de la charge, et la charge humide comprend en outre du noir de carbone et/ou du noir de carbone traité au silicium.

- [Revendication 19] Méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, dans laquelle la charge humide a un liquide présent en une quantité allant de 20 % à 80 % en poids sur la base du poids total de la charge humide.
- [Revendication 20] Méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, dans laquelle la charge humide est sous la forme d'une poudre, d'une pâte, d'une pastille ou d'un gâteau.
- [Revendication 21] Méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, dans laquelle le chargement comprend l'introduction de charge sèche dans le mélangeur, dans laquelle la charge sèche est humidifiée en ajoutant le liquide pour former la charge humide dans le mélangeur.
- [Revendication 22] Méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, dans laquelle l'élastomère solide est choisi parmi le caoutchouc naturel, le caoutchouc naturel fonctionnalisé, le caoutchouc styrène-butadiène, le caoutchouc styrène-butadiène fonctionnalisé, le caoutchouc polybutadiène, le caoutchouc polybutadiène fonctionnalisé, le caoutchouc polyisoprène, le caoutchouc éthylène-propylène, les élastomères à base d'isobutylène, le caoutchouc polychloroprène, le caoutchouc nitrile, le caoutchouc nitrile hydrogéné, le caoutchouc polysulfure, les élastomères de polyacrylate, les fluoroélastomères, les perfluoroélastomères, les élastomères de silicone, et les mélanges homogènes de ceux-ci.
- [Revendication 23] Méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, dans laquelle l'élastomère solide est choisi parmi le caoutchouc naturel, le caoutchouc naturel fonctionnalisé, le caoutchouc styrène-butadiène, le caoutchouc styrène-butadiène fonctionnalisé, le caoutchouc polybutadiène, le caoutchouc polybutadiène fonctionnalisé, et les mélanges homogènes de ceux-ci.
- [Revendication 24] Méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, dans laquelle les une ou plusieurs étapes de mélange sont un procédé continu.
- [Revendication 25] Méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, dans laquelle les une ou plusieurs étapes de mélange sont un procédé discontinu.
- [Revendication 26] Méthode de préparation d'un composite, comprenant :
- a. le chargement d'un premier mélangeur avec au moins un

- élastomère solide et une charge humide comprenant une charge et un liquide présent en une quantité d'au moins 20 % en poids sur la base du poids total de la charge humide ;
- b. dans une ou plusieurs étapes de mélange, le mélange du au moins un élastomère solide et de la charge humide pour former un mélange, et l'élimination d'au moins une partie du liquide du mélange par évaporation ;
  - c. l'évacuation, du premier mélangeur, du mélange comprenant la charge dispersée dans l'élastomère à une charge d'au moins 20 pce, dans laquelle le mélange a une teneur en liquide qui est réduite à une quantité inférieure à la teneur en liquide au début de l'étape (b), et dans laquelle le mélange a une température de matériau allant de 100 °C à 180 °C ;
  - d. le mélange du mélange de (c) dans un deuxième mélangeur pour obtenir le composite ; et
  - e. l'évacuation, du deuxième mélangeur, du composite ayant une teneur en liquide inférieure à 3 % en poids sur la base du poids total dudit composite,

dans laquelle une résine est chargée dans le premier mélangeur, le deuxième mélangeur, ou à la fois les premier et deuxième mélangeurs.

[Revendication 27]

Méthode selon la revendication 26, dans laquelle la résine est chargée dans le premier mélangeur et l'étape (b) comprend le mélange du au moins un élastomère solide, de la charge humide et de la résine pour former le mélange.

[Revendication 28]

Méthode selon la revendication 26 ou 27, dans laquelle la résine est chargée dans le deuxième mélangeur et l'étape (d) comprend le mélange du mélange de (c) et de la résine dans le deuxième mélangeur pour obtenir le composite.

[Revendication 29]

Méthode selon l'une quelconque des revendications 26 à 28, dans laquelle les premier et deuxième mélangeurs sont identiques.

[Revendication 30]

Méthode selon l'une quelconque des revendications 26 à 28, dans laquelle les premier et deuxième mélangeurs sont différents.

[Revendication 31]

Méthode selon l'une quelconque des revendications 26 à 30, dans laquelle le deuxième mélangeur est mis en fonctionnement dans au moins l'une des conditions suivantes :

- (i) une pression de piston-plongeur de 5 psi ou moins ;

- (ii) un piston-plongeur élevé à au moins 75 % de son niveau le plus haut ;
- (iii) un piston-plongeur mis en fonctionnement en mode flottant ;
- (iv) un piston-plongeur positionné de telle manière qu'il n'est pas sensiblement en contact avec le mélange ;
- (v) le mélangeur ne comporte pas de piston-plongeur ; et
- (vi) un facteur de remplissage du mélange va de 25 % à 70 %.

[Revendication 32]

Méthode selon la revendication 31, dans laquelle le deuxième mélangeur est mis en fonctionnement dans au moins l'une des conditions (i) à (vi) suivantes pendant au moins 50 % du temps de mélange.

[Revendication 33]

Méthode de préparation d'un vulcanisat, comprenant :  
le durcissement du composite préparé par la méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à 32 en présence d'au moins un agent de durcissement pour former le vulcanisat.

[Revendication 34]

Article comprenant le vulcanisat préparé par la méthode selon la revendication 33.