

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11 N° de publication : **3 154 405**

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

21 N° d'enregistrement national : **23 11513**

51 Int Cl⁸ : **C 08 L 23/28** (2023.01), C 08 L 23/22, 17/00, C 08 K
3/04, 3/06, 5/47, B 29 B 17/00, B 60 C 1/00

12 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

22 **Date de dépôt** : 24.10.23.

30 **Priorité** :

43 **Date de mise à la disposition du public de la
demande** : 25.04.25 Bulletin 25/17.

56 **Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire** : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 **Références à d'autres documents nationaux
apparentés** :

Demande(s) d'extension :

71 **Demandeur(s)** : COMPAGNIE GENERALE DES ETA-
BLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite par
actions — FR.

72 **Inventeur(s)** : PAGANO Salvatore, VILCOT Del-
phine et PAWLAK Angélique.

73 **Titulaire(s)** : COMPAGNIE GENERALE DES ETA-
BLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite par
actions.

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

54 **Composition de caoutchouc pour gomme intérieure de pneumatique comportant une poudrette de gomme.**

57 La présente invention concerne une composition de caoutchouc comprenant un caoutchouc butyl halogéné, une charge renforçante comprenant du noir de carbone, un système de vulcanisation et une poudrette de gomme constituée de particules de gomme intérieure de pneumatique broyée. La composition de caoutchouc permet d'améliorer les propriétés à rupture et la perméabilité des gommes intérieures de pneumatique comprenant la composition de caoutchouc.

FR 3 154 405 - A1



Description

Titre de l'invention : Composition de caoutchouc pour gomme intérieure de pneumatique comportant une poudrette de gomme

- [0001] L'invention est relative aux compositions de caoutchouc pour pneumatique comprenant une poudrette de gomme.
- [0002] En effet, il est intéressant aujourd'hui pour les industriels du pneumatique de trouver des solutions pour baisser les coûts des compositions de caoutchouc sans pénaliser les performances des pneumatiques utilisant ces compositions.
- [0003] Ce besoin est particulièrement important pour les gommés intérieures de pneumatique sans chambre à air. En effet, afin d'améliorer l'endurance du pneumatique en évitant son dégonflage et en protégeant ses zones internes sensibles (les nappes contenant des câbles métalliques sensibles à l'oxydation par exemple) contre les arrivées d'oxygène et d'eau, les gommés intérieures sont aujourd'hui constituées par des compositions élastomériques à base de caoutchouc butyl, dont le coût est élevé.
- [0004] Il est également d'intérêt pour les industriels de favoriser le recyclage des pneumatiques en fin de vie dans des pneumatiques neufs dans l'optique de diminuer l'impact environnemental de leur activité, par exemple en incorporant dans les compositions de caoutchouc pour pneumatiques des poudrettes de gomme (« rubber crumbs » en anglais) issues du broyage ou de la micronisation de compositions de caoutchouc vulcanisées. Des pneumatiques issus de ce type de procédé sont décrits dans l'état de la technique, par exemple dans le document WO2020/128255.
- [0005] Les manufacturiers de pneumatiques ont parfois aussi incorporé des poudrettes de gomme issues du recyclage de pneumatiques ou de membranes de cuisson dans des compositions pour gomme intérieure de pneumatique, comme décrit dans les documents KR100943526, EP1612242 et US6730732.
- [0006] Cependant, l'incorporation de poudrettes de gomme dans les compositions de gommés intérieures pénalise les propriétés à la rupture de ces dernières. La Demanderesse, poursuivant ses efforts de recherche a découvert que l'utilisation de compositions de caoutchouc contenant des poudrettes de gomme spécifiques issues du broyage de gommés intérieures de pneumatique permettait d'améliorer les propriétés à la rupture des gommés intérieures de pneumatiques.
- [0007] Ainsi, un premier objet de l'invention est une composition de caoutchouc comprenant un caoutchouc butyl halogéné, une charge renforçante comprenant du noir de carbone, un système de vulcanisation et une poudrette de gomme constituée de particules de gomme intérieure de pneumatique broyée.

Un autre objet de l'invention est une gomme intérieure de pneumatique comprenant une composition de caoutchouc conforme à l'invention.

L'invention a également pour objet un pneumatique comprenant une gomme intérieure ou une composition de caoutchouc conformes à l'invention.

Un dernier objet de l'invention est une poudrette de gomme constituée de particules de gomme intérieure de pneumatique broyée présentant une taille médiane en volume de particules comprise entre 50 et 500 μm , préférentiellement comprise entre 100 et 400 μm .

Description détaillée

- [0008] Tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "entre a et b " représente le domaine de valeurs allant de plus de a à moins de b (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "de a à b " signifie le domaine de valeurs allant de a jusqu'à b (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b).
- [0009] L'abréviation "pce" signifie parties en poids pour cent parties d'élastomères présents dans la matrice élastomère.
- [0010] On entend par matrice élastomère l'ensemble des élastomères présents dans la composition de caoutchouc conforme à l'invention.
- [0011] Les composés mentionnés dans la description (typiquement les polymères, les charges, les plastifiants, les agents de couplage, le système de vulcanisation, les autres additifs...) peuvent être d'origine fossile ou biosourcés. Dans ce dernier cas, ils peuvent être, partiellement ou totalement, issus de la biomasse ou obtenus à partir de matières premières renouvelables issues de la biomasse. De la même manière, les composés mentionnés peuvent également provenir du recyclage de matériaux déjà utilisés, c'est-à-dire qu'ils peuvent être, partiellement ou totalement, issus d'un procédé de recyclage, ou encore obtenus à partir de matières premières elles-mêmes issues d'un procédé de recyclage.
- [0012] L'invention décrite plus en détail ci-après a pour objet au moins l'un des objets définis selon l'un quelconque des modes de réalisation énumérés suivants :
1. Composition de caoutchouc comprenant un caoutchouc butyl halogéné, une charge renforçante comprenant du noir de carbone, un système de vulcanisation et une poudrette de gomme constituée de particules de gomme intérieure de pneumatique broyée.
 2. Composition de caoutchouc selon le mode de réalisation 1 dans laquelle le taux de la poudrette de gomme est supérieur ou égal à 5 pce.
 3. Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes de réalisation précédents dans laquelle le taux de la poudrette de gomme est strictement inférieur à 40 pce.

4. Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes de réalisation précédents dans laquelle la poudrette de gomme présente une taille médiane en volume de particules comprise entre 50 et 500 μm , préférentiellement comprise entre 100 et 400 μm .
5. Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes de réalisation précédents dans laquelle le taux de caoutchouc butyl halogéné est supérieur ou égal à 70 pce.
6. Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes de réalisation précédents comprenant de 0 à 30 pce d'un élastomère polyisoprène contenant préférentiellement plus de 90% en mole de liaison 1,4-cis.
7. Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes de réalisation précédents dans laquelle le caoutchouc butyl halogéné est un copolymère bromé d'isobutylène et d'isoprène, un copolymère chloré d'isobutylène et d'isoprène, ou un mélange des deux.
8. Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes de réalisation précédents dans laquelle le taux de charge renforçante va de 20 à 80 pce.
9. Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes de réalisation précédents dans laquelle le taux de noir de carbone va de 20 à 80 pce.
10. Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes de réalisation précédents dans laquelle la charge renforçante est composée uniquement de noir de carbone.
11. Composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes de réalisation précédents dans laquelle le noir de carbone présente une surface spécifique BET allant de 20 à 60 m^2/g .
12. Gomme intérieure de pneumatique comprenant une composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes de réalisation précédents.
13. Pneumatique comprenant une gomme intérieure selon le mode de réalisation 12 ou une composition de caoutchouc selon l'un quelconque des modes de réalisation 1 à 11.
14. Poudrette de gomme telle que définie dans les modes de réalisation 1 et 4.

Elastomère

- [0013] De façon usuelle, on utilise indifféremment dans le texte les termes « élastomère » et « caoutchouc » qui sont interchangeables.
- [0014] Une caractéristique essentielle de la composition de caoutchouc conforme à l'invention est de contenir un caoutchouc butyl halogéné. Le caoutchouc butyl halogéné peut être utilisé seul ou en mélange avec un ou plusieurs élastomères diéniques.
- [0015] Par caoutchouc butyl, on entend un copolymère d'isobutylène et d'un 1,3-diène,

notamment un copolymère d'isobutylène et d'isoprène, ainsi que les dérivés halogénés, en particulier généralement bromés ou chlorés, de ces copolymères.

- [0016] Les caoutchoucs butyls sont bien connus de l'homme de l'art notamment pour leur propriété d'imperméabilité à l'air. Généralement, les copolymères d'isobutylène et d'un 1,3-diène, notamment d'isoprène, contiennent 1 à 5% en mole d'unités diéniques, notamment isopréniques, et présentent une viscosité Mooney (ML 1+8 à 125°C) de 30 à 60. Les copolymères halogénés d'isobutylène et d'un 1,3-diène, notamment d'isoprène, présentent généralement un taux d'halogène de 1 à 4% en masse de la masse de copolymère.
- [0017] On citera à titre d'exemples de caoutchoucs butyls halogénés convenant particulièrement à la réalisation de l'invention les caoutchoucs bromo-butyls tels que le copolymère bromé d'isobutylène et d'isoprène (BIIR), les caoutchoucs chlorobutyls tels que le copolymère chloré d'isobutylène et d'isoprène (CIIR) et les mélanges de ces caoutchoucs.
- [0018] Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, le caoutchouc butyl halogéné est préférentiellement un copolymère bromé d'isobutylène et d'isoprène, un copolymère chloré d'isobutylène et d'isoprène, ou un mélange des deux.
- [0019] Par élastomère "diénique", qu'il soit naturel ou synthétique, doit être compris de manière connue un élastomère constitué au moins en partie (c'est-à-dire, un homopolymère ou un copolymère) d'unités monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non). Comme élastomères diéniques pouvant convenir, on citera notamment les élastomères diéniques usuellement utilisés dans les compositions de caoutchouc destinées à la fabrication de pneumatiques, tels que les polyisoprènes, les polybutadiènes, les copolymères d'isoprène, les copolymères de butadiène tels que les copolymères de butadiène et de styrène.
- [0020] Selon un mode de réalisation de l'invention, la composition de caoutchouc conforme à l'invention comporte de 0 à 30 pce d'un élastomère diénique différent d'un caoutchouc butyl halogéné et choisi dans le groupe constitué par les polyisoprènes, les polybutadiènes, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et leurs mélanges. Préférentiellement, l'élastomère diénique est un élastomère polyisoprène. De manière encore plus préférentielle, l'élastomère polyisoprène contient plus de 90% en mole de liaison 1,4-cis. Ces plages préférentielles de taux d'élastomère dans la composition de caoutchouc conforme à l'invention et de pourcentage molaire de liaison 1,4-cis dans l'élastomère polyisoprène ainsi que ces choix préférentiels d'élastomère diénique peuvent s'appliquer à l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention.
- [0021] Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, le taux de caoutchouc butyl halogéné dans la composition de caoutchouc conforme à l'invention est préféren-

tiellement supérieur ou égal à 70 pce. De préférence, le caoutchouc complémentaire permettant d'atteindre les 100 pce de caoutchouc dans la composition de caoutchouc conforme à l'invention est le caoutchouc naturel.

Poudrette de gomme

- [0022] Une autre caractéristique essentielle de la composition de caoutchouc conforme à l'invention est de contenir une poudrette de gomme.
- [0023] Il est rappelé que les poudrettes de gomme se présentent généralement sous la forme de granulés (ou granulats), éventuellement mis sous forme d'une plaque de caoutchouc. Le plus souvent les poudrettes de gomme sont un produit de recyclage des matériaux : elles sont issues d'un broyage, notamment d'une micronisation, de compositions de caoutchouc cuites déjà utilisées pour une première application, par exemple en tant que membranes de cuisson de pneumatiques (comme dans le document US6730732) ou en tant que pneumatiques arrivés en fin de vie (comme dans le document KR100943526). Peut convenir comme méthode de broyage de compositions de caoutchouc toute méthode ou procédé qui ne dégrade pas la gomme pendant le broyage. On pourra par exemple choisir une méthode de broyage en présence d'eau telle que celles décrites dans les documents US4374573, US4714201, US5238194 et US5411215 : une telle méthode permet de conserver la température de la gomme à un niveau suffisamment faible pour éviter la réversion, c'est-à-dire la dégradation du réseau de réticulation de la gomme. Une méthode de broyage cryogénique peut également être utilisée. Selon la distribution de taille d'objets obtenue, la poudrette de gomme obtenue par les procédés cités peut subir une étape supplémentaire de tamisage de sorte à maîtriser cette distribution. Le tamisage peut être réalisé par différentes technologies (vibration, centrifugation, aspiration) connues de l'homme de l'art. Les poudrettes de gomme issues du procédé de broyage se présentent généralement sous la forme de microparticules. Par « microparticules » on entend des particules qui présentent une taille, à savoir leur diamètre dans le cas de particules sphériques ou leur plus grande dimension dans le cas de particules anisotropes, de quelques dizaines ou centaines de microns.
- [0024] La poudrette de gomme utile aux besoins de l'invention se présente sous la forme de microparticules ayant préférentiellement une taille médiane en volume des particules de la poudrette de gomme comprise entre 50 et 500 μm , préférentiellement entre 100 et 400 μm . Ces plages de taille de particules peuvent s'appliquer à l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention.
- [0025] Une caractéristique essentielle de la poudrette de gomme utile aux besoins de l'invention est d'être constituée de particules de gomme intérieure de pneumatique broyée. En d'autres termes, les éléments constitutifs de la poudrette de gomme sont des particules de gomme intérieure de pneumatique. La poudrette de gomme utile aux besoins de l'invention peut alors être fabriquée par un procédé qui consiste à récupérer

de la gomme intérieure de pneumatique, puis à broyer ou microniser cette gomme intérieure au moyen d'un procédé tel que décrit précédemment.

- [0026] La composition d'une poudrette de gomme utile aux besoins de l'invention est typiquement une composition de caoutchouc vulcanisée constitutive d'une gomme intérieure.
- [0027] De manière bien connue, une composition de caoutchouc pour gomme intérieure d'un pneumatique, ci-après dénommée composition de caoutchouc pour gomme intérieure, comprend un élastomère butyl halogéné. L'élastomère butyl halogéné représente typiquement de 50% à 75% en masse, préférentiellement de 60% à 75% en masse de la masse totale d'une composition de caoutchouc pour gomme intérieure. Une composition de caoutchouc pour gomme intérieure peut également contenir du caoutchouc naturel. Le caoutchouc naturel représente alors moins de 30% de la masse totale d'élastomère dans une composition de caoutchouc pour gomme intérieure.
- [0028] Une composition de caoutchouc pour gomme intérieure contient aussi une charge renforçante qui contient du noir de carbone, la charge renforçante représentant alors typiquement de 10% à 50% en masse de la masse totale d'une composition de caoutchouc pour gomme intérieure.
- [0029] Une composition de caoutchouc pour gomme intérieure contient également un système de vulcanisation, c'est-à-dire un système à base de soufre (ou d'un donneur de soufre) et d'un accélérateur primaire de vulcanisation. Dans une composition de caoutchouc pour gomme intérieure, le soufre est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 5 parties en poids pour 100 parties en poids de la composition pour gomme intérieure. L'accélérateur primaire de vulcanisation est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 5 pce. A ce système de vulcanisation de base peuvent s'ajouter divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique ou composés équivalents, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine), ou encore des retardateurs de vulcanisation connus. On peut citer à titre d'accélérateur (primaire ou secondaire) de vulcanisation tout composé susceptible d'agir comme accélérateur de vulcanisation des élastomères diéniques en présence de soufre, notamment des accélérateurs du type thiazoles ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de types sulfénamides, thiurames, dithiocarbamates, dithiophosphates, thio-urées et xanthates. Le système de vulcanisation d'une composition de caoutchouc pour gomme intérieure ne comporte pas de résine de cuisson, telle que les résines phénoliques.
- [0030] Comme la composition de caoutchouc des particules constitutives de la poudrette de gomme utile aux besoins de l'invention est une composition de caoutchouc d'une gomme intérieure, elle ne contient pas non plus de résine de cuisson, telle que les résines phénoliques. Par conséquent, elle ne doit pas être confondue avec une com-

position de caoutchouc pour membrane de cuisson expansible (en anglais *bladder*) qui contient comme agent de réticulation une résine de cuisson, notamment phénolique.

[0031] Selon un mode de réalisation de l'invention, le taux de la poudrette de gomme dans la composition de caoutchouc conforme à l'invention est supérieur ou égal à 5 pce. En deçà de ce taux, l'effet technique recherché pourrait ne pas être suffisamment fort.

[0032] Selon un mode de réalisation de l'invention, le taux de la poudrette de gomme dans la composition de caoutchouc conforme à l'invention est inférieur à 40 pce. Pour un taux égal ou supérieur à 40 pce, la viscosité de la composition de caoutchouc comprenant la poudrette de gomme devient trop élevée, ce qui pourrait pénaliser son procédé de mise en œuvre industrielle.

[0033] La plage de taux préférentiels de la poudrette de gomme dans la composition de caoutchouc conforme à l'invention allant de 5 pce à moins de 40 pce peut s'appliquer à l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention.

[0034] Avantagement, la composition de caoutchouc conforme à l'invention contient moins de 1.5 pce d'une poudrette de gomme autre que la poudrette de gomme utile au besoin de l'invention, plus avantagement ne contient pas de poudrette de gomme autre que la poudrette de gomme utile au besoin de l'invention. Le mode de réalisation avantageux et en particulier le mode de réalisation plus avantageux sont favorables pour le compromis entre les propriétés à la rupture et les propriétés d'étanchéité aux gaz.

Charge

[0035] La composition de caoutchouc conforme à l'invention comprend au moins une charge renforçante. On peut utiliser tout type de charge dite renforçante, connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable notamment pour la fabrication de pneumatiques, par exemple une charge organique renforçante telle que du noir de carbone, une charge inorganique renforçante telle que de la silice ou encore un mélange de ces deux types de charges.

[0036] La charge renforçante de la composition de caoutchouc conforme à l'invention comprend du noir de carbone. Comme noirs de carbone peuvent convenir tous les noirs de carbone, notamment les noirs conventionnellement utilisés dans les pneumatiques. Ces noirs de carbone peuvent être utilisés à l'état isolé, tels que disponibles commercialement, ou sous toute autre forme, par exemple comme support de certains des additifs de caoutchouterie utilisés.

[0037] Le noir de carbone de la composition de caoutchouc conforme à l'invention présente, selon un mode de réalisation préférentiel, une surface spécifique BET allant de 20 à 60 m²/g. Cette plage préférentielle de surface spécifique BET de noir de carbone peut s'appliquer à l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention.

[0038] La surface spécifique BET est déterminée par adsorption de gaz à l'aide de la

méthode de Brunauer-Emmett-Teller décrite dans « The Journal of the American Chemical Society » (Vol. 60, page 309, février 1938), et plus précisément selon une méthode adaptée de la norme NF ISO 5794-1, annexe E de juin 2010 [méthode volumétrique multipoints (5 points) - gaz: azote – dégazage sous vide: une heure à 160°C - domaine de pression relative p/po : 0,05 à 0,2].

[0039] Selon un mode de réalisation de l'invention, le taux de charge renforçante dans la composition de caoutchouc conforme à l'invention va de 20 à 80 pce. En dehors de cette plage, la composition de caoutchouc peut ne plus présenter une rigidité compatible avec un usage en tant que gomme intérieure de pneumatique.

[0040] Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le noir de carbone compris dans la charge renforçante de la composition de caoutchouc conforme à l'invention est présent à un taux allant de 20 à 80 pce. De manière évidente, le taux de noir de carbone dans la composition de caoutchouc est inférieur ou égal au taux de charge renforçante dans la composition de caoutchouc.

Système de vulcanisation

[0041] Une caractéristique essentielle de la composition de caoutchouc conforme à l'invention est de comporter un système de vulcanisation, c'est-à-dire un système de réticulation à base de soufre (ou d'un agent donneur de soufre) et d'un accélérateur primaire de vulcanisation. A ce système de vulcanisation de base peuvent s'ajouter divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique ou composés équivalents, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine), ou encore des retardateurs de vulcanisation connus. On peut citer à titre d'accélérateur (primaire ou secondaire) de vulcanisation tout composé susceptible d'agir comme accélérateur de vulcanisation des élastomères diéniques en présence de soufre, notamment des accélérateurs du type thiazoles ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de types sulfénamides, thiurames, dithiocarbamates, dithiophosphates, thiourées et xanthates. Le soufre est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 12 pce, en particulier entre 0,5 et 5 pce. L'accélérateur primaire de vulcanisation est utilisé dans la composition de caoutchouc conforme à l'invention à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 5,0 pce. Ces plages préférentielles relatives aux taux de soufre et d'accélérateur peuvent s'appliquer à l'un quelconque des modes de réalisation.

Autres additifs

[0042] On peut inclure dans la composition de caoutchouc conforme à l'invention au moins un autre additif qui est connu pour améliorer les propriétés de mise en œuvre, de conductivité thermique ou, dans le cas où elle est utilisée dans une gomme intérieure de pneumatique, l'imperméabilité d'une composition de caoutchouc, comme de

l'argile, de la bentonite, du talc, de la craie, du kaolin ou du graphite. Cet additif est alors présent à hauteur de 0 à 40 pce dans la composition de caoutchouc conforme à l'invention.

[0043] La composition de caoutchouc conforme à l'invention peut comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions de caoutchouc destinées à la fabrication de pneumatiques, comme par exemple des plastifiants, des lubrifiants, des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue et les mélanges de tels composés.

Préparation des compositions

[0044] La composition de caoutchouc conforme à l'invention peut être fabriquée dans des mélangeurs appropriés, en utilisant généralement deux phases de préparation successives bien connues de l'homme du métier : une première phase de travail ou malaxage thermomécanique à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 90°C et 150°C, de préférence entre 100°C et 130°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique jusqu'à une plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre 40°C et 100°C, phase de finition et d'homogénéisation de la composition de caoutchouc.

[0045] La composition de caoutchouc conforme à l'invention peut être préparée selon un procédé qui comprend les étapes suivantes :

- malaxer thermomécaniquement la matrice élastomère, la charge renforçante, le système de vulcanisation et les autres additifs de la composition de caoutchouc conforme à l'invention jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 90°C et 120°C ;
- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 80°C;
- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 90°C pour obtenir une composition de caoutchouc conforme à l'invention.

[0046] Après l'incorporation de tous les ingrédients de la composition de caoutchouc conforme à l'invention, la composition de caoutchouc finale ainsi obtenue est ensuite calandree, par exemple sous la forme d'une feuille ou d'une plaque, notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée, pour former par exemple un profilé de caoutchouc utilisé comme composant caoutchouteux ou produit semi-fini, notamment pour la confection d'un pneumatique. La composition de caoutchouc conforme à l'invention peut être utilisée sous forme de calandrage dans un pneumatique. Le calandrage ou l'extrudat formé à partir de la composition de caoutchouc conforme à l'invention constitue en tout ou en partie un produit semi-fini, en particulier d'un pneumatique.

[0047] Ainsi, selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition de ca-

outchouc conforme à l'invention, pouvant être soit à l'état cru (avant réticulation ou vulcanisation), soit à l'état cuit (après réticulation ou vulcanisation), est dans un pneumatique, préférentiellement dans une gomme intérieure de pneumatique.

[0048] La réticulation (ou cuisson), en l'espèce la vulcanisation, est conduite de manière connue à une température généralement comprise entre 130°C et 200°C, pendant un temps suffisant qui peut varier par exemple entre 5 et 120 min en fonction notamment de la température de cuisson, du système de réticulation adopté et de la cinétique de réticulation de la composition considérée.

Autres objets de l'invention

[0049] La gomme intérieure de pneumatique conforme à l'invention a pour caractéristique essentielle d'être constituée en tout ou en partie de la composition de caoutchouc conforme à l'invention. Elle peut être fabriquée selon le procédé décrit ci-dessus qui comporte une étape supplémentaire de calandrage ou d'extrusion de la composition de caoutchouc. Elle peut être aussi bien à l'état cru (c'est à dire, avant cuisson) qu'à l'état cuit (c'est à dire, après réticulation ou vulcanisation).

[0050] L'invention concerne aussi un pneumatique comportant une composition de caoutchouc ou une gomme intérieure conformes à l'invention, lequel pneumatique est tant à l'état cru qu'à l'état cuit. Dans la présente invention, on entend par pneumatique (en anglais « tyre ») un bandage pneumatique ou non pneumatique. Un bandage pneumatique comporte usuellement deux bourrelets destinés à entrer en contact avec une jante, un sommet composé d'au moins une armature de sommet et une bande de roulement, deux flancs, le pneumatique étant renforcé par une armature de carcasse ancrée dans les deux bourrelets. Un bandage non-pneumatique, quant à lui, comporte usuellement une base, conçue par exemple pour le montage sur une jante rigide, une armature de sommet, assurant la liaison avec une bande de roulement et une structure déformable, tels que des rayons, nervures ou alvéoles, cette structure étant disposée entre la base et le sommet. De tels bandages non-pneumatiques ne comprennent pas nécessairement de flanc. Des bandages non-pneumatiques sont décrits par exemples dans les documents WO 03/018332 et FR2898077. Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, le pneumatique selon l'invention est préférentiellement un bandage pneumatique.

[0051] Un dernier objet de l'invention est une poudrette de gomme dont les constituants sont des particules de gomme intérieure de pneumatique broyées et dont la taille médiane en volume de particules est comprise entre 50 et 500 µm.

[0052] Les caractéristiques précitées de la présente invention, ainsi que d'autres, seront mieux comprises à la lecture de la description suivante de plusieurs exemples de réalisation de l'invention, donnés à titre illustratif et non limitatif.

Exemples

Mesures et tests utilisés

[0053] *Détermination des propriétés à la rupture des compositions de caoutchouc*

[0054] Des essais de traction permettent de déterminer les propriétés à la rupture. Sauf indication différente, ils sont effectués conformément à la norme française NF T 46-002 de septembre 1988.

[0055] Les contraintes à la rupture (en MPa) et les allongements à la rupture (en %) sont mesurés à la température de 23°C +/- 2°C, et dans les conditions normales d'hygrométrie (50 +/- 5% d'humidité relative), selon la norme française NF T 40-101 (décembre 1979).

[0056] Les résultats sont indiqués en base 100 ; la valeur arbitraire 100 étant attribuée au témoin pour la contrainte à la rupture et pour l'allongement à la rupture. Un résultat inférieur à 100 pour la contrainte à la rupture ou pour l'allongement à la rupture indique une diminution de la valeur concernée, qui correspond à une baisse de la performance de résistance à la rupture et inversement, un résultat supérieur à 100, indique une augmentation de cette valeur, ce qui correspond à une amélioration de cette performance.

[0057] *Détermination de la perméabilité des compositions de caoutchouc*

[0058] Les valeurs de perméabilité à l'oxygène sont mesurées à 40°C en utilisant un perméamètre à oxygène « OXTRAN 2/61 » d'AMETEK/MOCON. Des échantillons de composition de caoutchouc cuits, ci-après appelés « échantillons », sous forme de disques d'une épaisseur déterminée (approximativement 0,8 à 1.1 mm) sont montés sur l'appareil entre une chambre supérieure et une chambre inférieure, respectivement remplies d'un gaz test (15 psi d'oxygène), et d'un gaz vecteur (15 psi d'azote). Au cours de la mesure, une quantité d'oxygène passe à travers la membrane que constitue l'échantillon pour atteindre la chambre inférieure. L'étanchéité aux bords de l'échantillon est garantie par l'application d'une graisse à vide à l'endroit du serrage. La quantification de l'oxygène transmis à travers l'échantillon est réalisée par un détecteur coulométrique de la marque « Coulox » et se stabilise au cours de la mesure. On mesure alors le taux de transmission d'oxygène, qui correspond à la masse d'oxygène qui traverse une unité de surface d'échantillon en vingt-quatre heures. La valeur du taux de transmission d'oxygène est multipliée par l'épaisseur de l'échantillon pour calculer la perméabilité du matériau testé à l'oxygène.

[0059] Les résultats sont indiqués en base 100. Une valeur arbitraire de 100 est donnée pour la perméabilité à l'oxygène du témoin, un résultat inférieur à 100 indiquant une diminution de la perméabilité à l'oxygène donc une meilleure imperméabilité.

[0060] *Détermination de la taille des particules de poudrettes de gomme*

[0061] La distribution en volume de taille des particules d'une poudre de gomme peut être mesurée par granulométrie laser, sur un appareil de type mastersizer 3000 de la société Malvern. Un traitement de 1 min par ultra-sons est réalisé préalablement à la mesure afin de garantir la bonne dispersion. La mesure est réalisée en voie liquide : les particules de la poudre de gomme sont dispersées dans l'alcool. La mesure est réalisée conformément à la norme ISO-13320-1 et permet, à partir de la détermination des angles de diffraction du laser par les particules de la poudre de gomme, de déterminer notamment le D10 et le D50, c'est-à-dire les diamètres en dessous desquels respectivement 10% en volume et 50% en volume de la population totale de particules est présente.

Préparation des compositions de caoutchouc

[0062] Quatre compositions de caoutchouc C1, C2, C3 et C4 sont préparées. Les formulations (en pce) de ces compositions sont décrites dans le Tableau 1.

[0063] Les compositions de caoutchouc C2, C3 et C4 sont conformes à l'invention ; la composition de caoutchouc C1 est non conforme à l'invention.

Les compositions de caoutchouc C1, C2, C3 et C4 contiennent toutes les quatre un caoutchouc butyl halogéné (en l'occurrence, un caoutchouc butyl bromé), une charge renforçante comprenant du noir de carbone, un système de vulcanisation et une poudre de gomme. Dans la composition de caoutchouc C1, non conforme à l'invention, la poudre de gomme est constituée de particules de bande de roulement de pneumatique broyée. Dans les compositions de caoutchouc C2, C3 et C4, conformes à l'invention, la poudre de gomme est constituée de gomme intérieure de pneumatique broyée.

[0064] On procède pour les essais de la manière suivante : on introduit dans un mélangeur interne, rempli à 70% en volume et dont la température initiale de cuve est d'environ 40°C, le caoutchouc butyl halogéné dans un premier temps, puis la charge renforçante, la poudre de gomme, le système de vulcanisation ainsi que les autres additifs de la composition de caoutchouc. On conduit alors un travail thermomécanique en une étape, qui dure au total environ 3 à 4 minutes, jusqu'à atteindre une température maximale de « tombée » de 115°C.

[0065] On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit sur un mélangeur externe (outil à cylindres) à 30°C, en malaxant le tout afin d'homogénéiser le mélange pendant un temps approprié (par exemple entre 5 et 12 min).

Les compositions ainsi obtenues sont ensuite calandrées sous la forme de plaques (épaisseur de 2 à 3 mm) ou fines feuilles de caoutchouc pour la mesure de leurs propriétés physiques ou mécaniques après vulcanisation pendant 20 min à 150 °C.

Propriétés des compositions de caoutchouc

[0066] Les propriétés des compositions de caoutchouc C1, C2, C3 et C4 sont données en base 100 par rapport à C1 dans le Tableau 2.

[0067] Les compositions de caoutchouc C2, C3 et C4, conformes à l'invention, présentent une contrainte à la rupture et un allongement à la rupture très supérieurs à ceux de C1, composition de caoutchouc non conforme à l'invention. En effet, C2, C3 et C4 présentent notamment des augmentations de contrainte à la rupture respectivement de 80%, 63% et 66% par rapport à C1.

[0068] De plus, le Tableau 2 montre que la perméabilité à l'oxygène de la composition de caoutchouc C1 est nettement supérieure à celle des compositions de caoutchouc C2, C3 et C4, ce qui permet de présager que ces trois dernières compositions de caoutchouc, si elles sont utilisées comme gomme intérieure de pneumatique, permettront d'assurer une meilleure étanchéité du pneumatique au gaz de gonflage.

[0069] Les résultats obtenus montrent donc que les compositions de caoutchouc conformes à l'invention permettent bien ici de résoudre le problème technique, en ce qu'elles aboutissent à des propriétés à la rupture améliorées tout en conservant l'imperméabilité attendue pour une gomme intérieure de pneumatique.

[Tableaux1]

| | C1 | C2 | C3 | C4 |
|--------------------------|-----|-----|-----|-----|
| Elastomère (1) | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Noir de carbone (2) | 40 | 40 | 40 | 40 |
| Kaolin (3) | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Acide stéarique (4) | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| Oxyde de zinc (5) | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| Lubrifiant (6) | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Accélérateur (7) | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 |
| Soufre | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| Poudrette de gomme 1 (8) | 0 | 10 | 20 | 30 |
| Poudrette de gomme 2 (9) | 20 | 0 | 0 | 0 |

1. Butyl bromé X-Butyl™ BB2030 de la société ARLANXEO
2. N770 grade ASTM de la société ORION
3. Kaolin naturel grade Argirec B24 de la société IMERYS
4. Acide stéarique de la société UMICORE
5. Oxyde de zinc de la société UMICORE
6. Struktol 40MS de la société STRUKTOL
7. Accélérateur disulfure de 2-mercaptobenzothiazole (« MBTS ») de la société

Solutia

8. Microparticules de gomme intérieure de pneus poids lourds fin de vie de taille médiane en volume de 200 μm
9. Microparticules de bandes de roulement poids lourds fin de vie de taille médiane en volume de 250 μm commercialisées par la société Lehigh sous le nom de Polydyne60

[Tableaux2]

| | C1 | C2 | C3 | C4 |
|----------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| Contrainte à la rupture | 100 | 180 | 163 | 166 |
| Allongement à la rupture | 100 | 168 | 161 | 156 |
| Perméabilité O ₂ 40°C | 100 | 84 | 88 | 85 |

Revendications

- [Revendication 1] Composition de caoutchouc comprenant un caoutchouc butyl halogéné, une charge renforçante comprenant du noir de carbone, un système de vulcanisation et une poudrette de gomme constituée de particules de gomme intérieure de pneumatique broyée.
- [Revendication 2] Composition de caoutchouc selon la revendication 1 dans laquelle le taux de la poudrette de gomme est supérieur ou égal à 5 pce.
- [Revendication 3] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le taux de la poudrette de gomme est strictement inférieur à 40 pce.
- [Revendication 4] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la poudrette de gomme présente une taille médiane en volume de particules comprise entre 50 et 500 μm , préférentiellement comprise entre 100 et 400 μm .
- [Revendication 5] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le taux de caoutchouc butyl halogéné est supérieur ou égal à 70 pce.
- [Revendication 6] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant de 0 à 30 pce d'un élastomère polyisoprène contenant préférentiellement plus de 90% en mole de liaison 1,4-cis.
- [Revendication 7] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le caoutchouc butyl halogéné est un copolymère bromé d'isobutylène et d'isoprène, un copolymère chloré d'isobutylène et d'isoprène, ou un mélange des deux.
- [Revendication 8] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le taux de charge renforçante va de 20 à 80 pce.
- [Revendication 9] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le taux de noir de carbone va de 20 à 80 pce.
- [Revendication 10] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la charge renforçante est composée uniquement de noir de carbone.
- [Revendication 11] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le noir de carbone présente une surface spécifique BET allant de 20 à 60 m^2/g .
- [Revendication 12] Gomme intérieure de pneumatique comprenant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes.

- [Revendication 13] Pneumatique comprenant une gomme intérieure selon la revendication 12 ou une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.
- [Revendication 14] Poudrette de gomme telle que définie aux revendications 1 et 4.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 923734
FR 2311513

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS | | Revendication(s) concernée(s) | Classement attribué à l'invention par l'INPI |
|--|--|----------------------------------|---|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | | |
| X | JP 2008 126634 A (SUMITOMO RUBBER IND) 5 juin 2008 (2008-06-05) | 1-14 | B29B 17/00 B60C 1/00 |
| Y | * alinéas [0007], [0013], [0020], [0042] * * exemples * * revendications * | 1-14 | C08K 3/04 C08K 3/06 C08K 5/47 C08L 17/00 C08L 23/22 C08L 23/28 |
| Y | KR 2009 0068400 A (HANKOOK TIRE CO LTD [KR]) 29 juin 2009 (2009-06-29) * alinéa [0016] * * exemples * | 1-14 | |
| A | WO 2018/115720 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 28 juin 2018 (2018-06-28) * exemples * * tableau 1 * | 1-14 | |
| | | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) |
| | | | B60C C08K C08L |
| Date d'achèvement de la recherche | | Examineur | |
| 10 mai 2024 | | Behm, Sonja | |
| CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS | | | |
| X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant | | | |

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2311513 FA 923734**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **10-05-2024**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|--|---------------------|---|---|
| JP 2008126634 A | 05-06-2008 | JP 4898402 B2 JP 2008126634 A | 14-03-2012 05-06-2008 |
| ----- | | | |
| KR 20090068400 A | 29-06-2009 | AUCUN | |
| ----- | | | |
| WO 2018115720 A1 | 28-06-2018 | CN 110087901 A EP 3558713 A1 FR 3060591 A1 US 2020131342 A1 WO 2018115720 A1 | 02-08-2019 30-10-2019 22-06-2018 30-04-2020 28-06-2018 |
| ----- | | | |