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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
26 décembre 2019 (26.12.2019)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2019/243711 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B60C 1/00 (2006.01) *C08L 17/00* (2006.01)
C08L 7/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2019/051423

(22) Date de dépôt international :
13 juin 2019 (13.06.2019)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1855493 21 juin 2018 (21.06.2018) FR

(71) Déposant : **COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN** [FR/FR] ; 23, Place des Carmes-Déchaux, 63000 CLERMONT-FERRAND (FR).

(72) Inventeur : **FLEURY, Etienne** ; Manufacture Francaise Des Pneumatiques Michelin, 23, place des Carmes-Déchaux, Service juridique - PI CBS/CORP/J/PI, F35 - Site de Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (FR).

(74) Mandataire : **SIDHU, Alban** ; Manufacture Francaise Des Pneumatiques Michelin, 23, place des Carmes-Déchaux, Service juridique - PI CBS/CORP/J/PI, F35 - Site de Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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

WO 2019/243711 A1

(54) **Title:** RUBBER COMPOSITION COMPRISING A SPECIFIC CRUMB RUBBER

(54) **Titre :** COMPOSITION DE CAOUTCHOUC COMPRENANT UNE POUDRETTE DE CAOUTCHOUC SPECIFIQUE

(57) **Abstract:** The invention relates to a rubber composition based on at least one elastomer, a reinforcing filler, a cross-linking system and 5 to 100 phr of a crumb rubber, said crumb having a median size D50 of 100 to 300 µm, and a particle size distribution such that the ratio of the median sizes D10/D50 is greater than or equal to 0.5; said composition further comprising 1 to 10 phr of a tackifying resin having a number average molecular weight (Mn) of more than 800 g/mol and a polymolecularity index (Ip) greater than or equal to 2.0.

(57) **Abrégé :** L'invention concerneune compositionde caoutchouc à base d'au moins un élastomère, une charge renforçante, un système de réticulation etde 5 à 100 pce d'une poudrette de caoutchouc, ladite poudrette présentant une taille moyenne D50 comprise entre 100 et 300 µm, et une distribution de taille de particules telle que le rapport des tailles moyennes D10/D50 est supérieur ou égal à 0,5; ladite composition comprenant en outre 1 à 10 pce d'une résine tackifiante présentant une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) supérieure à 800 g/mol et un indice de polymolécularité (Ip) supérieur ou égal à 2,0.

COMPOSITION DE CAOUTCHOUC COMPRENANT UNE POUDRETTE DE CAOUTCHOUC SPECIFIQUE

[001] L'invention est relative aux compositions, notamment pour pneumatiques et plus particulièrement aux compositions comprenant une poudrette de caoutchouc.

[002] En effet, il est intéressant aujourd'hui pour les industriels du pneumatique de trouver des solutions pour minimiser l'impact environnemental des compositions de caoutchouc sans pénaliser les performances des pneumatiques utilisant ces compositions.

[003] Il est connu dans l'état de l'art que les poudrettes de caoutchouc peuvent être utilisées en pneumatique. Par exemple, le document US 2014/0228505 décrit l'utilisation d'une poudrette de caoutchouc d'une taille inférieure à 60 mesh (250 µm) dans des compositions pour pneumatique.

[004] Cependant, la simple réduction de la taille des poudrettes peut engendrer des performances diminuées collant à cru, notamment lors de la fabrication des pneumatiques, en particulier lorsqu'elles sont présentes en quantité importante.

[005] A présent, la demanderesse a montré qu'une composition comprenant une poudrette de caoutchouc particulière constitue un recyclage efficace des matières caoutchouteuses vulcanisées, en permettant d'obtenir des compositions de caoutchouc présentant un impact environnemental diminué, et un très bon collant à cru, permettant une mise en œuvre industrielle facilitée, notamment pour la fabrication de pneumatiques.

[006] L'invention concerne donc une composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère, une charge renforçante, un système de réticulation et de 5 à 100 pce d'une poudrette de caoutchouc, ladite poudrette présentant une taille moyenne D50 comprise entre 100 et 300 µm, et une distribution de taille de particules telle que le rapport des tailles moyennes D10/D50 est supérieur ou égal à 0,5 ; ladite composition comprenant en outre 1 à 10 pce d'une résine tackifiante présentant une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) supérieure à 800 g/mol et un indice de polymolécularité (Ip) supérieur ou égal à 2,0.

[007] L'invention concerne également un pneumatique comprenant une composition telle que définie ci-dessus, de préférence dans tout ou partie de sa bande de roulement.

[008] Préférentiellement, le pneumatique selon l'invention sera choisi parmi les pneumatiques destinés à équiper un véhicule à deux roues, un véhicule de tourisme, ou encore un véhicule dit « poids lourd » (c'est-à-dire métro, bus, véhicules hors-la-route, engins de transport routier tels que camions, tracteurs, remorques), ou encore des avions, des engins de génie civil, agraire, ou de manutention.

I- Constituants de la composition

[009] Les compositions de caoutchouc selon l'invention sont à base d'au moins un élastomère, une charge renforçante, un système de réticulation et de 5 à 100 pce d'une poudrette de caoutchouc, ladite poudrette présentant une taille moyenne D50 comprise entre 100 et 300 µm, et une distribution de taille de particules telle que le rapport des tailles moyennes D10/D50 est supérieur ou égal à 0,5 ; ladite composition comprenant en outre 1 à 10 pce d'une résine tackifiante présentant une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) supérieure à 800 g/mol et un indice de polymolécularité (Ip) supérieur ou égal à 2,0.

[0010] Par l'expression «composition à base de» il faut entendre une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction in situ des différents constituants de base utilisés, certains de ces constituants pouvant réagir et/ou étant destinés à réagir entre eux, au moins partiellement, lors des différentes phases de fabrication de la composition, ou lors de la cuisson ultérieure, modifiant la composition telle qu'elle est préparée au départ. Ainsi les compositions telles que mises en œuvre pour l'invention peuvent être différentes à l'état non réticulé et à l'état réticulé.

[0011] Par ailleurs, le terme « pce » signifie au sens de la présente demande de brevet, partie en poids pour cent parties d'élastomères, au sens de la préparation de la composition avant cuisson. C'est-à-dire, dans le cas de la présence d'une poudrette de caoutchouc, que le terme « pce » signifie partie en poids pour cent parties d'élastomères « neufs », excluant donc de la base 100 les élastomères contenus dans la poudrette de caoutchouc.

[0012] Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des pourcentages en masse. D'autre part, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "entre a et b" représente le domaine de valeurs allant de plus de a à moins de b (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "de a à b" signifie le domaine de valeurs allant de a jusqu'à b (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b).

[0013] Lorsqu'on fait référence à un composé « majoritaire », on entend au sens de la présente invention, que ce composé est majoritaire parmi les composés du même type dans la composition, c'est-à-dire que c'est celui qui représente la plus grande quantité en masse parmi les composés du même type et notamment plus de 50% de préférence plus de 75%. Ainsi, par exemple, un polymère majoritaire est le polymère représentant la plus grande masse par rapport à la masse totale des polymères dans la composition. De la même manière, une charge dite majoritaire est celle représentant la plus grande masse parmi les charges de la composition. A titre d'exemple, dans un système comprenant un seul polymère, celui-ci est majoritaire au sens de la présente invention ; et dans un système comprenant deux polymères, le polymère majoritaire représente plus de la moitié de la masse des polymères. Au contraire, un composé « minoritaire » est un composé qui ne représente pas la fraction massique la plus grande parmi les composés du même type.

[0014] Lorsqu'on fait référence à une unité (ou monomère) « majoritaire » au sein d'un même composé (ou polymère), on entend au sens de la présente invention, que cette unité (ou monomère) est majoritaire parmi les unités (ou monomères) formant le composé (ou polymère), c'est-à-dire que c'est celle qui représente la plus grande fraction, en masse parmi les unités (ou monomères) formant le composé (ou polymère).

[0015] Les composés mentionnés dans la description 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. Sont concernés notamment les polymères, les plastifiants, les charges, etc.

I-1 Elastomère

[0016] L'élastomère peut être choisi dans le groupe constitué par les élastomères diéniques et les mélanges de ces derniers.

[0017] Par élastomère (ou « caoutchouc », les deux termes étant considérés comme synonymes) du type "diénique", on rappelle ici que doit être compris de manière connue un élastomère issu au moins en partie (i.e., un homopolymère ou un copolymère) de monomères dienes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

[0018] Les élastomères diéniques peuvent être classés dans deux catégories : "essentiellement insaturés" ou "essentiellement saturés". On entend en général par "essentiellement insaturé", un élastomère diénique issu au moins en partie de monomères dienes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (dienes conjugués) qui est supérieur à 15% (% en moles) ; c'est ainsi que des élastomères diéniques tels que les caoutchoucs butyle ou les copolymères de dienes et d'alpha-oléfines type EPDM n'entrent pas dans la définition précédente et peuvent être notamment qualifiés d'élastomères diéniques "essentiellement saturés" (taux de motifs d'origine diénique faible ou très faible, toujours inférieur à 15%). Dans la catégorie des élastomères diéniques "essentiellement insaturés", on entend en particulier par élastomère diénique "fortement insaturé" un élastomère diénique ayant un taux de motifs d'origine diénique (dienes conjugués) qui est supérieur à 50%.

[0019] Ces définitions étant données, on entend plus particulièrement par élastomère diénique susceptible d'être utilisé dans les compositions selon l'invention:

(a) tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone;

(b) tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs dienes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinyle aromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone;

(c) un copolymère ternaire obtenu par copolymérisation d'éthylène, d'une α-oléfine ayant 3 à 6 atomes de carbone avec un monomère diène non conjugué ayant de 6 à 12 atomes de carbone, comme par exemple les élastomères obtenus à partir d'éthylène, de propylène avec un monomère diène non conjugué du type précité tel que notamment l'hexadiène-1,4, l'éthylidène norbornène, le dicyclopentadiène;

(d) un copolymère d'isobutène et d'isoprène (caoutchouc butyle), ainsi que les versions halogénées, en particulier chlorées ou bromées, de ce type de copolymère.

[0020] Bien qu'elle s'applique à tout type d'élastomère diénique, l'homme du métier du pneumatique comprendra que la présente invention est de préférence mise en œuvre avec des élastomères diéniques essentiellement insaturés, en particulier du type (a) ou (b) ci-dessus.

[0021] A titre de dienes conjugués conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alkyle en C1-C5)-1,3-butadiènes tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-

butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, l'aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène. A titre de composés vinylaromatiques conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène.

[0022] Les copolymères peuvent contenir entre 99% et 20% en poids d'unités diéniques et entre 1% et 80% en poids d'unités vinylaromatiques. Les élastomères peuvent avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et des quantités d'agent modifiant et/ou randomisant employées. Les élastomères peuvent être par exemple à blocs, statistiques, séquencés, microséquencés, et être préparés en dispersion ou en solution ; ils peuvent être couplés et/ou étoilés ou encore fonctionnalisés avec un agent de couplage et/ou d'étoilage ou de fonctionnalisation. Par fonction on entend ici préférentiellement un groupement chimique interactif avec la charge renforçante de la composition.

[0023] Préférentiellement, l'élastomère de la composition comprend majoritairement un élastomère diénique essentiellement insaturé. L'élastomère de la composition est de préférence choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes (en abrégé "BR"), les polyisoprènes de synthèse (IR) ou naturels (NR), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. De tels copolymères de butadiène et d'isoprène sont plus préférentiellement respectivement les copolymères de butadiène-styrène (SBR) et les copolymères d'isoprène-styrène (SIR).

[0024] Plus préférentiellement, l'élastomère majoritaire est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes (BR), les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les polyisoprènes naturels (NR) ou de synthèse (IR) et les mélanges de ces élastomères.

I-2 Charge renforçante

[0025] La composition selon l'invention comprend une charge renforçante. On peut utiliser tout type de charge renforçante connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques, par exemple une charge organique tel que du noir de carbone, une charge inorganique renforçante telle que de la silice, de l'alumine, ou encore un coupage de ces deux types de charge.

[0026] De préférence, le taux de charge renforçante est compris dans un domaine allant de 5 à 200 pce, de préférence de 20 à 160 pce.

[0027] Pour les besoins de l'invention, la charge renforçante est préférentiellement choisie dans le groupe constitué par les silices, les noirs de carbone et les mélanges de ces derniers. Plus préférentiellement, la charge renforçante est majoritairement du noir de carbone, de préférence à un taux compris dans un domaine allant de 30 à 90 pce. Préférentiellement également, la charge renforçante est majoritairement de la silice, de préférence à un taux compris dans un domaine allant de 30 à 90 pce.

[0028] Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs dits de grade pneumatique. Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200 ou 300 (grades ASTM), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, ou encore, selon les applications visées, les noirs de séries plus élevées (par exemple N660, N683, N772). Les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés à un élastomère isoprénique sous la forme d'un masterbatch (voir par exemple demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600).

[0029] Comme exemples de charges organiques autres que des noirs de carbone, on peut citer les charges organiques de polyvinyle fonctionnalisé telles que décrites dans les demandes WO-A-2006/069792, WO-A-2006/069793, WO-A-2008/003434 et WO-A-2008/003435.

[0030] La composition peut contenir un type de silice ou un coupage de plusieurs silices. La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m2/g, de préférence de 30 à 400 m2/g. A titres de silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS"), on citera par exemple les silices « Ultrasil 7000 » et « Ultrasil 7005 » de la société Evonik, les silices « Zeosil » 1165MP, 1135MP et 1115MP de la société Solvay, la silice « Hi-Sil EZ150G » de la société PPG, les silices « Zeopol » 8715, 8745 et 8755 de la Société Huber, des silices précipitées traitées telles que par exemple les silices "dopées" à l'aluminium décrites dans la demande EP-A-0735088 ou les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/16387. La silice a de préférence une surface BET comprise entre 45 et 400 m2/g, plus préférentiellement comprise entre 60 et 300 m2/g.

[0031] Ces compositions peuvent optionnellement également contenir, en complément des agents de couplage, des activateurs de couplage, des agents de recouvrement des charges inorganiques ou plus généralement des agents d'aide à la mise en œuvre susceptibles de manière connue, grâce à une amélioration de la dispersion de la charge dans la matrice de caoutchouc et à un abaissement de la viscosité des compositions, d'améliorer leur faculté de mise en œuvre à l'état cru, ces agents étant par exemple des silanes hydrolysables tels que des alkylalkoxysilanes, des polyols, des acides gras, des polyéthers, des amines primaires, secondaires ou tertiaires, des polyorganosiloxanes hydroxylés ou hydrolysables.

[0032] L'homme du métier comprendra qu'à titre de charge équivalente de la silice décrite dans le présent paragraphe, pourrait être utilisée une charge renforçante d'une autre nature, notamment organique, dès lors que cette charge renforçante serait recouverte d'une couche de silice, ou bien comporterait à sa surface des sites fonctionnels, notamment hydroxyles, nécessitant l'utilisation d'un agent de couplage pour établir la liaison entre la charge et l'élastomère.

[0033] L'état physique sous lequel se présente la charge renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de microperles, de granulés, de billes ou toute autre forme densifiée appropriée.

I-3 Système de réticulation

[0034] Dans la composition de l'invention, on peut utiliser tout type de système de réticulation connu de l'homme du métier pour les compositions de caoutchouc.

[0035] De préférence, le système de réticulation est un système de vulcanisation, c'est-à-dire 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 venir s'ajouter, incorporés au cours de la première phase non-productive et/ou au cours de la phase productive telles que décrites ultérieurement, divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique ou composés équivalents, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine).

[0036] Le soufre est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 5 pce, en particulier entre 0,5 et 3 pce.

[0037] Le système de vulcanisation de la composition selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs accélérateurs additionnels, par exemple les composés de la famille des thiurames, les dérivés dithiocarbamates de zinc, les sulfénamides, les guanidines ou les thiophosphates. On peut utiliser en particulier 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 type thiurames, dithiocarbamates de zinc. Ces accélérateurs sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par le disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (en abrégé "MBTS"), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "CBS"), N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "DCBS"), N-tert-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "TBBS"), N-tert-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide (en abrégé "TBSI"), dibenzyldithiocarbamate de zinc (en abrégé "ZBEC") et les mélanges de ces composés. De préférence, on utilise un accélérateur primaire du type sulfénamide.

I-4 Poudrette de caoutchouc

[0038] La composition de l'invention comporte également de 5 à 100 pce d'une poudrette de caoutchouc (en abrégé « poudrette » dans ce qui suit).

[0039] Les poudrettes se présentent sous la forme de granulés, éventuellement mis sous forme d'une plaque de caoutchouc. Le plus souvent les poudrettes de caoutchouc sont issues d'un broyage ou d'une micronisation de compositions de caoutchouc cuites déjà utilisées pour une première application, par exemple en pneumatique, elles sont un produit de recyclage des matériaux. Les poudrettes sont donc de préférence constituées d'une composition à base d'au moins un élastomère et une charge. De préférence les poudrettes se présentent sous la forme de microparticules.

[0040] Par « microparticules » on entend des particules qui présentent une taille, à savoir leur diamètre dans le cas de particules sphériques ou leur plus grande dimension dans le cas de particules anisométriques, de quelques dizaines ou centaines de micron.

[0041] Pour les besoins de l'invention, la poudrette de caoutchouc présente une taille moyenne D50 compris entre 100 et 300 µm, et une distribution de taille de particules telle que le rapport des tailles moyennes D10/D50 est supérieur ou égal à 0,5, de préférence entre 0,55 et 0,95 et plus préférentiellement entre 0,6 et 0,9, et plus préférentiellement encore entre 0,65 et 0,85.

[0042] Ces poudrettes spécifiques peuvent être obtenues par différentes technologies, notamment par des procédés de micronisation cryogénique tels que décrits dans les documents US 7,445,170 et US 7,861,958. Selon un autre mode de réalisation de l'invention, les poudrettes peuvent être obtenues par d'autres procédés de micronisation connues de l'homme de l'art et non limités au seul procédé cryogénique.

[0043] Selon la distribution de taille d'objets obtenue, la poudrette obtenue par les procédés cités peut subir une étape supplémentaire de tamisage de sorte à maitriser cette distribution. Le tamisage peut être réalisé par différentes technologies (vibration, centrifugation, aspiration) connue de l'homme de l'art.

[0044] Egalement, des poudrettes disponibles commercialement telles que la poudrette « PD80 » de la société Lehigh Technologies peuvent être utilisées.

[0045] Préférentiellement, la poudrette est présente à un taux compris dans un domaine allant de 5% à 40% massique, préférentiellement de 10% à 30% et plus préférentiellement de 15 à 25%. Dans une composition type destinée au pneumatique ces taux massiques correspondent à des taux de 5 à 100 pce. En dessous de 5 pce l'économie réalisée ne serait pas assez importante ; tandis qu'au-dessus de 100 pce, il est possible que les propriétés de cohésion de la composition soient pénalisées. Ainsi, le taux de poudrette est de préférence compris dans un domaine allant de 10 à 90 pce, préférentiellement de 15 à 90 pce, plus préférentiellement de 20 à 80 pce, et très préférentiellement de 30 à 70 pce pour un fonctionnement optimum de l'invention.

[0046] Comme discuté précédemment, les poudrettes sont de préférence constituées d'une composition à base d'un élastomère et d'une charge. Elles peuvent également comprendre tous les ingrédients usuellement utilisés dans les compositions de caoutchouc tels que les plastifiants, les antioxydants, les additifs de vulcanisations etc.

[0047] Ainsi, la poudrette comprend un élastomère, préférentiellement un élastomère diénique. Cet élastomère représente préférentiellement au moins 30% en masse, plus préférentiellement au moins 35% en masse, encore plus préférentiellement au moins 45% en masse du poids de la poudrette, pourcentage déterminé selon la norme ASTM E1131. Il est choisi préférentiellement dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes y compris le caoutchouc naturel, les copolymères de butadiène et les copolymères d'isoprène. Plus préférentiellement le taux molaire de motifs d'origine diénique (dienes conjugués) présent dans l'élastomère diénique est supérieur à 50%, de préférence entre 50% et 70%.

[0048] Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, la poudrette contient entre 5 et 80% en masse de charge, plus préférentiellement entre 10% et 75%, et très préférentiellement entre 15% et 70%.

[0049] Par charge, on entend ici tout type de charge, qu'elle soit renforçante (typiquement à particules nanométriques, et préférentiellement de taille moyenne en poids inférieure à 500 nm, notamment entre 20 et 200 nm) ou qu'elle soit non-renforçante ou inerte (typiquement à particules micrométriques, et préférentiellement de taille moyenne en poids supérieure à 1 µm, par exemple entre 2 et 200 µm). La taille moyenne en poids des particules nanométriques est mesurée de manière bien connue de l'homme du métier (à titre d'exemple, selon la demande WO2009/083160 paragraphe I.1). La taille moyenne en poids des particules micrométriques peut être déterminée par tamisage mécanique.

[0050] A titre d'exemples de charges connues comme renforçantes par l'homme du métier, on citera notamment du noir de carbone ou une charge inorganique renforçante telle que la silice ou l'alumine en présence d'un agent de couplage, ou leurs mélanges.

[0051] Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, la poudrette comprend à titre de charge une charge renforçante, notamment un noir de carbone ou un mélange de noirs de carbone.

[0052] Le noir de carbone ou le mélange de noirs de carbone représente préférentiellement plus de 50%, plus préférentiellement plus de 80%, encore plus préférentiellement plus de 90% en masse du poids de la charge renforçante de la poudrette. Selon un mode de réalisation davantage préférentiel, la charge renforçante est constituée d'un noir de carbone ou d'un mélange de noirs de carbone.

[0053] De manière très préférentielle, le noir de carbone est présent dans la poudrette à un taux allant de 20 à 40% massique, plus préférentiellement de 25 à 35% massique.

[0054] Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs du type HAF, ISAF, SAF, FF, FEF, GPF et SRF conventionnellement utilisés dans les compositions de caoutchouc pour pneumatiques (noirs dits de grade pneumatique).

[0055] La poudrette peut contenir tous les autres additifs usuels qui entrent dans une composition de caoutchouc, notamment pour pneumatique. Parmi ces additifs usuels on peut citer les plastifiants liquides ou solides, les charges non renforçantes telles que la craie, le kaolin, les agents de protection, les agents de vulcanisation. Ces additifs

peuvent se trouver dans la poudrette aussi sous la forme de résidu ou de dérivé, puisqu'ils ont pu réagir au cours des étapes de fabrication de la composition ou de réticulation de la composition à partir de laquelle est issue la poudrette.

[0056] Concernant les constituants de la poudrette, on préfère pour les besoins de l'invention que la poudrette présente un extrait acétonique compris entre 3 et 30 % massique, plus préférentiellement compris dans un domaine allant de 5 à 25 % massique.

[0057] Egalement, il est préférable que la poudrette présente un extrait chloroformique compris entre 5 et 85% massique, plus préférentiellement compris dans un domaine allant de 5 à 50 % massique.

[0058] Les poudrettes peuvent être de simples broyats / micronisats de caoutchouc, sans autre traitement. Il est également connu que ces poudrettes peuvent subir un traitement afin de les modifier. Ce traitement peut consister à une modification chimique de fonctionnalisation ou de dévulcanisation. Il peut aussi s'agir d'un traitement thermomécanique, thermochimique, biologique…

[0059] Il est possible pour l'invention, d'utiliser une poudrette qui présente une morphologie modifiée par traitement thermique et/ou mécanique, et/ou biologique et/ou chimique. Ce type de poudrette présente un extrait acétonique compris entre 5 et 20 % massique, plus préférentiellement compris dans un domaine allant de 10 à 18 % massique. Egalement, ces poudrettes présentent un extrait chloroformique compris entre 15 et 85% massique, plus préférentiellement compris dans un domaine allant de 15 à 50 % massique. Préférentiellement, l'extrait chloroformique d'une telle poudrette de caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en masse (Mw) supérieure à 10000 g/mol, de préférence supérieure à 20000 g/mol et plus préférentiellement supérieure à 30000g/mol. Ce type de poudrette est tel que le ratio de l'extrait chloroformique sur l'extrait acétonique, exprimés en pourcentage massique, est supérieur ou égal à 1,5 ; de préférence supérieur à 2.

[0060] Préférentiellement pour l'invention, on utilise une poudrette qui n'a pas subi de modification par traitement thermique et/ou mécanique, et/ou biologique et/ou chimique. Préférentiellement, ce type de poudrette présente un extrait acétonique compris entre 3 et 15 % massique, plus préférentiellement compris dans un domaine allant de 3 à 10 % massique. Egalement, on préfère que la poudrette présente un extrait chloroformique compris entre 3 et 20% massique, plus préférentiellement compris dans un domaine allant de 5 à 15 % massique. Préférentiellement, l'extrait

chloroformique de la poudrette de caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en masse (Mw) inférieur à 10000 g/mol, de préférence inférieure à 8000 g/mol. De manière préférée dans ce type de poudrette, le ratio de l'extrait chloroformique sur l'extrait acétonique, exprimés en pourcentage massique, est inférieur à 1,5.

I-5 Résine hydrocarbonée spécifique – résine tackifiante

[0061] La composition selon l'invention comporte une résine hydrocarbonée spécifique, appelée résine tackifiante. Cette résine tackifiante présente une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) supérieure à 800 g/mol et un indice de polymolécularité (Ip) supérieur ou égal à 2,0. La masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) et l'indice de polymolécularité (Ip) sont mesurés par la technique de la chromatographie d'exclusion stérique (SEC), selon les méthodes définies plus bas.

[0062] Pour les besoins de l'invention, cette résine tackifiante est présente à un taux allant de 1 à 10 pce, préférentiellement de 1 à 8 pce, plus préférentiellement de 2 à 7 pce. En dessous de 1 pce, l'effet de la résine n'est pas suffisant, tandis qu'au-delà de 10 pce la résine pourrait modifier les propriétés de rigidité et de température de transition vitreuse de la composition.

[0063] De préférence, la résine tackifiante présente une température de transition vitreuse, Tg, comprise dans un domaine allant de -50°C à 100°C, plus préférentiellement de 40 à 60°C. La Tg est mesurée selon ASTM D3418 (1999).

[0064] De préférence, la résine tackifiante présente un point de ramollissement compris dans un domaine allant de 0 à 160°C, de préférence de 90 à 110°C. Le point de ramollissement est mesuré selon la norme ISO 4625 (méthode "Ring and Ball").

[0065] De préférence, la résine tackifiante présente une Mn supérieure à 1000 g/mol, plus préférentiellement supérieure à 1200 g/mol.

[0066] De préférence, la résine tackifiante présente un Ip supérieur à 2,0, plus préférentiellement supérieur à 2,1.

[0067] La résine tackifiante utile aux besoins de l'invention peut être choisie parmi les résines naturelles ou synthétiques. Parmi les résines synthétiques elle peut être préférentiellement choisie parmi les résines hydrocarbonées thermoplastiques aliphatiques, ou aromatiques ou encore du type aliphatique/ aromatique c'est-à-dire à base de monomères aliphatiques et/ou aromatiques. A titre de monomères

aromatiques conviennent par exemple le styrène, l'alpha- méthylstyrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le vinyle-toluène, le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène, tout monomère vinylaromatique issu d'une coupe C9 (ou plus généralement d'une coupe C8 à C10). De préférence, le monomère vinylaromatique est du styrène ou un monomère vinylaromatique issu d'une coupe C9 (ou plus généralement d'une coupe C8 à C10). De préférence, le monomère vinylaromatique est le monomère minoritaire, exprimé en fraction molaire, dans le copolymère considéré.

[0068] Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel, la résine tackifiante utile aux besoins de l'invention est choisie dans le groupe constitué par les résines hydrocarbonées aliphatiques et les mélanges de ces dernières et notamment parmi les résines d'homopolymères ou copolymères de cyclopentadiène (en abrégé CPD) ou dicyclopentadiène (en abrégé DCPD), les résines d'homopolymères ou copolymères de coupe C5 et les mélanges de ces dernières.

I-6 Autres additifs possibles

[0069] Les compositions de caoutchouc conformes à l'invention comportent optionnellement également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères destinées notamment à la fabrication de bandes de roulement, comme par exemple des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents plastifiants (tels que des huiles ou des résines plastifiantes, différentes des résines tackifiantes précédemment décrites), des agents anti-fatigue, des résines renforçantes, des accepteurs (par exemple résine phénolique novolaque) ou des donneurs de méthylène (par exemple HMT ou H3M).

[0070] Bien entendu, les compositions conformes à l'invention peuvent être utilisées seules ou en coupage (i.e., en mélange) avec toute autre composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques.

[0071] Il va de soi que l'invention concerne les compositions de caoutchouc précédemment décrites tant à l'état dit "cru" ou non réticulé (i.e., avant cuisson) qu'à l'état dit "cuit" ou réticulé, ou encore vulcanisé (i.e., après réticulation ou vulcanisation).

II- Préparation des compositions de caoutchouc

[0072] Les compositions sont fabriquées dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives bien connues de l'homme du métier: une première phase de travail ou malaxage thermo-mécanique (parfois qualifiée de phase "non-productive") à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 200°C, de préférence entre 130°C et 180°C, suivie d'une deuxième phase de travail mécanique (parfois qualifiée de phase "productive") à plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre 60°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation ou vulcanisation; de telles phases ont été décrites par exemple dans les demandes EP-A-0501227, EP-A-0735088, EP-A-0810258, WO00/05300 ou WO00/05301.

[0073] La première phase (non-productive) est conduite préférentiellement en plusieurs étapes thermomécaniques. Au cours d'une première étape on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel, les élastomères, les charges renforçantes, la poudrette (et éventuellement la résine tackifiante, les agents de couplage et/ou d'autres ingrédients à l'exception du système de réticulation), à une température comprise entre 20°C et 100°C et, de préférence, entre 25°C et 100°C. Après quelques minutes, préférentiellement de 0,5 à 2 min et une montée de la température à 90°C à 100°C, les autres ingrédients (c'est-à-dire, ceux qui restent si tous n'ont pas été mis au départ) sont ajoutés en une fois ou par parties, à l'exception du système de réticulation durant un mélangeage allant de 20 secondes à quelques minutes. La durée totale du malaxage, dans cette phase non-productive, est de préférence comprise entre 2 et 10 minutes à une température inférieure ou égale à 180°C, et préférentiellement inférieure ou égale à 170°C.

[0074] Après refroidissement du mélange ainsi obtenu, on incorpore alors le système de réticulation à basse température (typiquement inférieure à 100°C), généralement dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres; le tout est alors mélangé (phase productive) pendant quelques minutes, par exemple entre 5 et 15 min.

[0075] La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandrée, 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 pour la fabrication de semi-finis pour pneumatiques. Ces produits peuvent ensuite être utilisés pour la fabrication de pneumatiques, selon les techniques connues

de l'homme du métier, avec l'avantage de l'invention, à savoir un bon collant des couches les unes sur les autres avant cuisson du pneumatique.

[0076] La réticulation (ou cuisson) est conduite de manière connue à une température généralement comprise entre 130°C et 200°C, sous pression, pendant un temps suffisant qui peut varier par exemple entre 5 et 90 min en fonction notamment de la température de cuisson, du système de réticulation adopté, de la cinétique de réticulation de la composition considérée ou encore de la taille du pneumatique.

[0077] Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

III- Exemples de réalisation de l'invention

III-1 Caractérisation des poudrettes et des compositions de caoutchouc des exemples

[0078] Dans les exemples, les poudrettes de caoutchouc sont caractérisées comme indiqué ci-après.

Mesure de la taille des particules de poudrette:

[0079] La distribution en masse de taille des particules de poudrette peut être mesurée par granulométrie laser, sur un appareil de type mastersizer 3000 de la société Malverne. La mesure est réalisée en voie liquide, dilués dans l'alcool après un traitement préalable de 1min d'ultra-sons afin de garantir la dispersion des particules. La mesure est réalisée conformément à la norme ISO-13320-1 et permet de déterminer notamment le D10 et le D50, c'est-à-dire le diamètre moyen en dessous duquel respectivement 10% en masse et 50% en masse de la population totale de particules est présente.

Mesure de la fraction massique de noir de carbone :

[0080] La mesure de la fraction massique de noir de carbone est faite par une analyse thermogravimétrique (ATG) selon la norme NF T-46-07, sur un appareil de la société Mettler Toledo modèle « TGA/DSC1 ». Environ 20g d'échantillon est introduit dans l'analyseur thermique, puis soumis à un programme thermique de 25 à 600°C sous atmosphère inerte (phase pyrolysable) puis de 400 à 750°C sous atmosphère oxydante (phase oxydable). La masse de l'échantillon est mesurée en continu tout au long du programme thermique. Le taux de matière organique correspond à la perte de masse mesurée lors de la phase pyrolysable rapportée à la masse d'échantillon

initiale. Le taux de noir correspond à la perte de masse mesurée lors de la phase oxydable rapportée à la masse d'échantillon initiale.

Mesure de l'extrait acétonique:

[0081] Le taux d'extrait acétonique est mesuré selon la norme ISO1407, au moyen d'un extracteur de type soxhlet.

[0082] Une prise d'essai d'échantillon (entre 500 mg et 5g) est introduite dans une cartouche d'extraction puis placée dans le tube extracteur du soxhlet. Un volume d'acétone égal à deux ou trois fois le volume du tube extracteur est placé dans le collecteur du soxhlet. Le soxhlet est ensuite assemblé puis mis à chauffer durant 16h.

[0083] L'échantillon est pesé après extraction. Le taux d'extrait acétonique correspond à la perte de masse de l'échantillon durant l'extraction, rapportée à sa masse initiale.

[0084] On peut également calculer le taux d'élastomère, qui correspond au taux de matière organique déterminé par analyse thermo-gravimétrique auquel on soustrait le taux d'extrait acétonique.

Mesure de l'extrait chloroformique:

[0085] Le taux d'extrait chloroformique est mesuré selon la norme ISO1407, au moyen d'un extracteur de type soxhlet.

[0086] Une prise d'essai d'échantillon (entre 500 mg et 5g) est introduite dans une cartouche d'extraction puis placée dans le tube extracteur du soxhlet. Un volume de chloroforme égal à deux ou trois fois le volume du tube extracteur est placé dans le collecteur du soxhlet. Le soxhlet est ensuite assemblé puis mis à chauffer durant 16h.

[0087] L'échantillon est pesé après extraction. Le taux d'extrait chloroformique correspond à la perte de masse de l'échantillon durant l'extraction, rapportée à sa masse initiale.

Mesure des masses moléculaires moyennes de l'extrait chloroformique:

[0088] Les masses moléculaires sont déterminées par chromatographie d'exclusion stérique, selon un étalonnage de Moore et selon la norme ISO16014.

[0089] La mesure de la masse moléculaire moyenne en poids (Mw) de l'extrait chloroformique est réalisée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) avec un détecteur à indice de réfraction (RI). Le système est composé d'une chaine Alliance 2695 de chez Waters, d'un four à colonne de chez Waters ainsi que d'un détecteur RI 410 de chez Waters. Le jeu de colonnes utilisé est composé de 2 colonnes PL GEL

MIXED D (300 x 7,5 mm 5µm) suivies de 2 colonnes PL GEL MIXED E (300 x 7,5 mm 3µm) de la société Agilent. Ces colonnes sont placées dans un four à colonnes thermostaté à 35°C. La phase mobile utilisée est du tétrahydrofurane non antioxydé. Le débit de la phase mobile est de 1ml/min. Le détecteur RI est également thermostaté à 35°C.

[0090] L'extrait chloroformique est séché sous flux d'azote. L'extrait sec est ensuite repris à 1g/l dans le tétrahydrofurane non antioxydé à 250 ppm pendant 2 heures sous agitation. La solution obtenue est filtrée à l'aide d'une seringue et d'un filtre seringue 0,45µm en PTFE à usage unique. 100 µl de la solution filtrée est injecté dans le système chromatographique conditionné à 1ml/min et 35°C.

[0091] Les résultats de Mw sont fournis par intégration des pics chromatographiques détectés par détecteur RI au-delà d'une valeur de 2000g/mol. La Mw est calculée à partir d'une calibration réalisée à l'aide de polystyrènes étalons.

[0092] Dans les exemples, les compositions de caoutchouc sont caractérisées avant cuisson comme indiqué ci-après.

Collant à cru (ou tack):

[0093] Le tack est la capacité d'un assemblage de mélanges non vulcanisés à résister à une sollicitation d'arrachement.

[0094] On utilise pour la mesure du collant à cru (tack) un dispositif de test est inspiré du probe tack tester (ASTM D2979-95). On utilise une machine de traction Instron comportant un mors métallique fixe et un mors métallique mobile. Une première éprouvette constituée d'un film de mélange de 3mm d'épaisseur est collée sur le mors fixe. Une deuxième éprouvette constituée d'un film de mélange de 3mm d'épaisseur est collée sur le mors mobile. Les films de mélange sont collés sur la surface des mors métalliques avec un adhésif double face (Tesafix® 4970).

[0095] Pour la préparation des éprouvettes de mélange, les films de mélange sont obtenus par calandrage à une épaisseur de 3 mm. Les éprouvettes sont découpées à l'aide d'un emporte-pièce de diamètre 1 cm.

[0096] Le principe de la mesure consiste à mettre en contact les deux films de mélange durant 16 secondes en appliquant une force de compression de 30 N. Après cette phase de contact, ils sont séparés par entraînement de la traverse de la machine de traction. La vitesse de déplacement de la traverse dans cette phase d'arrachement

est de 60mm/s. Le déplacement de la traverse et la force sont mesurés en continu en fonction du temps durant les phases de contact et d'arrachement.

[0097] Le résultat de collant à cru est la mesure de la force maximum (en Newton, N) atteinte lors de l'arrachement.. Une valeur de 35 N et plus est considéré comme une bonne performance dans le cadre de la présente invention..

Pourcentage de matière recyclée dans le mélange :

[0098] Le pourcentage de matière recyclée dans le mélange est déterminé en tenant compte du taux massique de poudrette de caoutchouc par rapport au poids total du mélange comprenant la poudrette de caoutchouc et les autres ingrédients de la composition. Ce pourcentage est de 0% dans le mélange de référence ne comprenant pas de poudrette de caoutchouc, et il est calculé comme indiqué ci-dessus pour chaque mélange comprenant une poudrette.

III-2 Préparation des poudrettes

[0099] Pour la préparation de ces poudrettes, toute composition peut convenir. Pour les exemples de réalisation, les poudrettes utilisées sont issues du recyclage de pneumatique de Poids-lourds.

[00100] Les poudrettes utilisées dans les exemples de compositions ci-dessous ont été préparées par broyage cryogénique selon le procédé décrit dans le document US 7,445,170, comprenant les étapes successives et indépendantes de granulation, de séparation des renforts métalliques et textiles, de refroidissement et de micronisation afin d'obtenir une distribution brute de particules microniques de mélange vulcanisé. Cette micronisation est réalisée à l'aide d'un broyeur à percussion de forme conique tel que décrit dans le document US 7,861,958. L'entrant cryogénisé pénètre dans le broyeur, puis est transféré par gravité au niveau d'un rotor tournant à haute vitesse. L'entrant cryogénisé est ainsi projeté sur les parois de la chambre du rotor à de multiples reprises conduisant à sa micronisation. Les particules passent ensuite au travers d'une série de deux tamis vibrants de même taille (20 mesh) afin de séparer les derniers éléments non constitués de mélange vulcanisé. Une distribution brute de particules microniques de mélange vulcanisé est obtenue.

[00101] Une étape supplémentaire de séparation selon un critère de taille a été réalisée pour obtenir les autres poudrettes utilisées en composition dans les exemples de réalisation. Cette étape de séparation est réalisée grâce à une série de tamis

empilés par ordre de taille. Ainsi, les plus grosses particules sont retenues sur le tamis tandis que les plus petites passent à l'étage inférieur sur le tamis suivant. L'homme de l'art comprendra que les distributions considérées par la suite peuvent être composées de l'ensemble des particules passant un tamis donné ou de de l'ensemble des particules retenue entre 2 étages.

[00102] La distribution de taille non retenue par un tamis de 40mesh constitue la « poudrette 1 » mentionnée ci-dessous.

[00103] La distribution de taille non retenue par un tamis de 60mesh constitue la « poudrette 2 » mentionnée ci-dessous.

[00104] La distribution de taille comprise entre un tamis de 80mesh et un tamis de 140mesh constitue la « poudrette 3 » mentionnée ci-dessous.

[00105] Les distributions de taille des 3 poudrettes considérées dans les exemples de composition, déterminées par granulométrie laser, sont indiquées dans le tableau 1 ci-dessous. Ce tableau présente en outre les caractéristiques de composition de ces poudrettes.

Tableau 1

	Poudrette 1	**Poudrette 2**	**Poudrette 3**
D10	59	52	112
D50	161	126	167
D90	341	257	249
D10/D50	0.37	0.41	0.67
Taux de matière organique (%)	63.2		
Taux d'extrait acétonique (%)	5.7		
Taux d'élastomère (%)	57.5		
Taux de noir de carbone (%)	29.6		
Taux d'extrait choloroformique (%)	7.5		
MW (g/mol) de l'extrait chloroformique	7000		

III-3 Compositions de caoutchouc

[00106] Les compositions sont fabriquées avec une introduction de l'ensemble des constituants sur un mélangeur interne, à l'exception du système de vulcanisation. Les agents de vulcanisation (soufre et accélérateur) sont introduits sur un mélangeur externe à basse température (les cylindres constitutifs du mélangeur étant à environ 30°C).

[00107] Les exemples présentés dans le tableau 2 ont pour objet de comparer les différentes propriétés de caoutchouterie de compositions conformes à l'invention

(C6 à C9) aux propriétés de compositions non conformes à l'invention (C0 à C5). Les propriétés sont présentées au tableau 3.

Tableau 2

	C0	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
NR (1)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
BR (2)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
SBR (3)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Noir de carbone (4)	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62
Poudrette 1 (5)	0	46	0	0	0	0	0	0	0	0
Poudrette 2 (5)	0	0	46	46	46	46	0	0	0	0
Poudrette 3 (5)	0	0	0	0	0	0	46	46	46	46
Huile (6)	10,2	10,2	10,2	10,2	10,2	10,2	10,2	10,2	10,2	10,2
Résine tack (7)	0	0	0	3	6	9	0	3	6	9
Antioxydant (8)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Acide stéarique (9)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Oxyde de zinc (10)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Accélérateur (11)	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Soufre	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3

(1) NR : Caoutchouc naturel

(2) BR : polybutadiène « CB24 » de la société Lanxess ; 96% de 1,4-cis ; Tg = -107°C

(3) SBR avec 26.5% en poids de motif styrène et 24 % de motif 1,2 de la partie butadiénique (Tg = - 48 °C)

(4) Noir de carbone Grade ASTM N375

(5) Poudrettes 1 à 3 telles que présentées au tableau 1

(6) Huile MES (Medium Extracted Solvates) ("Catenex SNR" de Shell)

(7) Résine tackifiante «Escorez 1102» de société EXXON (Mn 1370 g/mol ; Ip= 2,3)

(8) N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine (Santoflex 6-PPD) de la société Flexsys

(9) Stéarine « Pristerene 4931 » de la société Uniqema

(10) Oxyde de zinc de grade industriel – société Umicore

(11) N-cyclohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide (« Santocure CBS » de la société Flexsys)

Tableau 3

	C0	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
CAC (force en N)	59	8	6	21	28	34	37	45	58	64
% massique de matière recyclée	0.0	22.1	22.1	21.8	21.5	21.2	22.1	21.8	21.5	21.2

[00108] On note que les compositions comprenant une poudrette permettent d'intégrer au mélange une grande quantité de matière recyclée de 21 à 22% environ, et donc de baisser l'impact environnemental. Cependant, on note aussi pour les compositions non conformes à l'invention que la performance de collant à cru (CAC) est abaissée en dessous de 35N, y compris en ajoutant une résine tackifiante. En revanche, la poudrette spécifique de l'invention permet un bon collant à cru, même sans résine tackifiante, et en présence d'une telle résine, permet d'atteindre un niveau aussi performant que le témoin, tout en présentant un plus fort taux de matière recyclé (et donc un plus faible impact environnemental).

REVENDICATIONS

1. Composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère, une charge renforçante, un système de réticulation et de 5 à 100 pce d'une poudrette de caoutchouc, ladite poudrette présentant une taille moyenne D50 comprise entre 100 et 300 µm, et une distribution de taille de particules telle que le rapport des tailles moyennes D10/D50 est supérieur ou égal à 0,5 ; ladite composition comprenant en outre 1 à 10 pce d'une résine tackifiante présentant une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) supérieure à 800 g/mol et un indice de polymolécularité (Ip) supérieur ou égal à 2,0.

2. Composition selon la revendication 1 dans laquelle la poudrette de caoutchouc présente un rapport des tailles moyennes D10/D50 compris entre 0,55 et 0,95 et plus préférentiellement entre 0,6 et 0,9.

3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la poudrette de caoutchouc est présente à un taux allant de 10 à 90 pce.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la poudrette de caoutchouc présente un extrait acétonique compris entre 3 et 30 % massique, plus préférentiellement compris dans un domaine allant de 5 à 25 % massique.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la poudrette de caoutchouc présente un extrait chloroformique compris entre 5 et 85 % massique, plus préférentiellement compris dans un domaine allant de 5 à 50 % massique.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans laquelle la poudrette de caoutchouc n'a pas subi de modification par traitement thermique et/ou mécanique, et/ou biologique et/ou chimique.

7. Composition selon la revendication 6 dans laquelle la poudrette de caoutchouc présente un extrait acétonique compris entre 3 et 15 % massique, plus préférentiellement compris dans un domaine allant de 3 à 10 % massique.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 6 ou 7 dans laquelle la poudrette de caoutchouc présente un extrait chloroformique compris entre 3 et 20 %

massique, plus préférentiellement compris dans un domaine allant de 5 à 15 % massique.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 8 dans laquelle la poudrette de caoutchouc présente un rapport de l'extrait chloroformique sur l'extrait acétonique, exprimés en pourcentage massique, inférieur à 1,5.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 9 dans laquelle la poudrette de caoutchouc présente un extrait chloroformique dont la masse moléculaire moyenne en masse est inférieure à 10000 g/mol, de préférence inférieure à 8000 g/mol.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la poudrette de caoutchouc présente une fraction massique de noir de carbone allant de 20 à 40%, de préférence allant de 25 à 35%.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle l'élastomère comprend majoritairement un élastomère choisi dans le groupe constitué par les élastomères diéniques essentiellement insaturés.

13. Composition selon la revendication précédente dans laquelle l'élastomère majoritaire est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprènes et les mélanges de ces élastomères.

14. Composition selon la revendication précédente dans laquelle l'élastomère majoritaire est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les copolymères de butadiène-styrène, les polyisoprènes naturels ou de synthèse et les mélanges de ces élastomères.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la charge renforçante est choisie dans le groupe constitué par les silices, les noirs de carbone et les mélanges de ces derniers.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le taux de charge renforçante est compris dans un domaine allant de 5 à 200 pce, de préférence de 20 à 160 pce.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la charge renforçante majoritaire est du noir de carbone, de préférence à un taux compris dans un domaine allant de 30 à 90 pce.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 dans laquelle la charge renforçante majoritaire est de la silice, de préférence à un taux compris dans un domaine allant de 30 à 90 pce.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le taux de résine tackifiante est compris dans un domaine allant de 1 à 8 pce, de préférence de 2 à 7 pce.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la résine tackifiante présente une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) supérieure à 1000 g/mol, de préférence supérieure à 1200 g/mol.

21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la résine tackifiante présente un indice de polymolécularité (Ip) supérieur à 2,0, de préférence supérieur à 2,1.

22. Pneumatique comprenant une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 21.

23. Pneumatique selon la revendication précédente comprenant une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 21 dans tout ou partie de sa bande de roulement.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/FR2019/051423

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B60C 1/00(2006.01)i; ***C08L 7/00***(2006.01)i; ***C08L 17/00***(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B60C; C08L

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2017369686 A1 (ROSENMAYER CHARLES [US] ET AL) 28 December 2017 (2017-12-28) paragraph [0009] tables 1, 2	1-23
X	WO 2014095267 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 26 June 2014 (2014-06-26) abstract page 16, line 1 - line 36 examples B, C; table 1 page 1, line 28 - line 40 page 14, line 18 - line 31	1-23
A	WO 2007017060 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH] ET AL.) 15 February 2007 (2007-02-15) claims 7-9	1-23

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 August 2019	**04 September 2019**

Name and mailing address of the ISA/EP	Authorized officer
European Patent Office **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	**Laïb, Samia** Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/FR2019/051423

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2017369686	A1	28 December 2017	AU	2012267533	A1	09 January 2014
				CN	103717366	A	09 April 2014
				CN	109666201	A	23 April 2019
				EP	2718075	A1	16 April 2014
				JP	6250537	B2	20 December 2017
				JP	2014516119	A	07 July 2014
				JP	2018076507	A	17 May 2018
				KR	20140050624	A	29 April 2014
				US	2012316283	A1	13 December 2012
				US	2015315369	A1	05 November 2015
				US	2017369686	A1	28 December 2017
				WO	2012170932	A1	13 December 2012
WO	2014095267	A1	26 June 2014	FR	2999585	A1	20 June 2014
				WO	2014095267	A1	26 June 2014
WO	2007017060	A1	15 February 2007	BR	PI0614237	A2	22 November 2016
				CN	101238174	A	06 August 2008
				EP	1915422	A1	30 April 2008
				FR	2889538	A1	09 February 2007
				JP	5538717	B2	02 July 2014
				JP	2009504810	A	05 February 2009
				KR	20080032169	A	14 April 2008
				US	2009292063	A1	26 November 2009
				WO	2007017060	A1	15 February 2007

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2019/051423

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. B60C1/00 C08L7/00 C08L17/00
ADD.

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
B60C C08L

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2017/369686 A1 (ROSENMAYER CHARLES [US] ET AL) 28 décembre 2017 (2017-12-28) alinéa [0009] tableaux 1, 2 -----	1-23
X	WO 2014/095267 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 26 juin 2014 (2014-06-26) abrégé page 16, ligne 1 - ligne 36 exemples B, C; tableau 1 page 1, ligne 28 - ligne 40 page 14, ligne 18 - ligne 31 -----	1-23
A	WO 2007/017060 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH] ET AL.) 15 février 2007 (2007-02-15) revendications 7-9 -----	1-23

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

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
13 août 2019	04/09/2019

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Laïb, Samia

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2019/051423

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2017369686 A1	28-12-2017	AU 2012267533 A1	09-01-2014
		CN 103717366 A	09-04-2014
		CN 109666201 A	23-04-2019
		EP 2718075 A1	16-04-2014
		JP 6250537 B2	20-12-2017
		JP 2014516119 A	07-07-2014
		JP 2018076507 A	17-05-2018
		KR 20140050624 A	29-04-2014
		US 2012316283 A1	13-12-2012
		US 2015315369 A1	05-11-2015
		US 2017369686 A1	28-12-2017
		WO 2012170932 A1	13-12-2012
WO 2014095267 A1	26-06-2014	FR 2999585 A1	20-06-2014
		WO 2014095267 A1	26-06-2014
WO 2007017060 A1	15-02-2007	BR PI0614237 A2	22-11-2016
		CN 101238174 A	06-08-2008
		EP 1915422 A1	30-04-2008
		FR 2889538 A1	09-02-2007
		JP 5538717 B2	02-07-2014
		JP 2009504810 A	05-02-2009
		KR 20080032169 A	14-04-2008
		US 2009292063 A1	26-11-2009
		WO 2007017060 A1	15-02-2007