

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 154 407

②1 N° d'enregistrement national : **23 11414**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 08 L 7/00** (2023.01), C 08 L 97/02, C 08 K 3/04, 5/
17, 3/06, 5/47

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 20.10.23.

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) : *MOTILLON Coralie, BLANC Quentin et
LE CLERC Christophe.*

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 comprenant une lignine et un durcisseur spécifique.**

⑤7 L'invention concerne une composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère diénique, une charge renforçante, un système de réticulation, une résine à base de lignine et d'un durcisseur de type donneur de méthylène, le durcisseur étant l'hexaméthylènetétramine, noté HMT, le ratio massique HMT sur lignine étant supérieur ou égal à 0,15.

FR 3 154 407 - A1



Description

Titre de l'invention : Composition de caoutchouc comprenant une lignine et un durcisseur spécifique

Domaine technique de l'invention

[0001] La présente invention est relative au domaine des compositions de caoutchouc, ainsi que des articles de caoutchouc mettant en œuvre ces compositions et notamment les bandages pneumatiques, ou non pneumatiques, pour véhicules, les courroies et les chenilles, les bandes transporteuses.

Art antérieur

[0002] Les performances d'un bandage pour véhicule, qu'il soit pneumatique, c'est-à-dire apte à supporter la charge du véhicule au moyen d'un gaz sous pression, ou non pneumatique, c'est-à-dire apte à supporter la charge du véhicule sans le moyen d'un gaz sous pression, par exemple au moyen de haubans, d'une bande transporteuse ou d'une courroie sont en partie liées à la rigidité de certains de leurs constituants. En effet, la rigidité est une caractéristique importante permettant de répondre aux sollicitations auxquelles ces objets sont soumis.

[0003] En plus d'une rigidité, les mélanges concernés doivent répondre à un cahier des charges plus large, variant selon les postes auxquels ces mélanges sont destinés.

[0004] Les niveaux de rigidité exigés peuvent être obtenus par deux leviers principaux :

- L'augmentation du taux de charge renforçante (noir ou silice),
- L'utilisation de résines therm durcissantes qui constituent un réseau secondaire interpénétré avec le réseau charge-élastomère-vulcanisation.

[0005] Cependant, l'augmentation du taux de charge renforçante peut entraîner une augmentation de l'hystérèse et une dégradation de la processabilité des mélanges à cru, notamment du fait de l'augmentation de la rigidité à cru et de l'apparition éventuelle d'un phénomène de décohésion. Par ailleurs, l'utilisation de résines therm durcissantes peut constituer une source de dissipation supplémentaire pouvant pénaliser les performances hystérétiques. De plus, certains systèmes de résine-durcisseur utilisés en pneumatique sont connus pour dégager du formaldéhyde et doivent donc être manipulés avec des mesures particulières.

[0006] La publication « Application of lignins in rubber compounds », Rohstoffe und Anwendungen, Jan/Feb.2008, pp.26-32, divulgue des compositions de caoutchouc à base de caoutchouc naturel (NR) ou de caoutchouc styrène-butadiène (SBR), un système de réticulation et de la lignine. L'ajout de lignine dans des compositions modèles montre que ce composé se comporte comme une charge renforçante, notamment lorsque du glycérol est utilisé comme plastifiant, mais sans impact sur les propriétés mécaniques

dynamiques.

[0007] La demande WO2014/016344 divulgue une composition utilisant de la lignine comme résine renforçante, la lignine pouvant être utilisée avec un durcisseur choisi parmi les polyamines, polyaldimines, polykétimines et leurs mélanges. Les exemples, qui mettent en œuvre une association lignine-p-xylylènediamine, montrent que les compositions ont une rigidité augmentée tout en conservant des propriétés hysté- rétiques relativement stables ou très peu dégradées par rapport à un témoin mettant en œuvre une résine formo-phénolique.

[0008] La demande JP2009/179299 divulgue des compositions comprenant du caoutchouc naturel, du noir de carbone, de la lignine ou des sulfonates de lignine et un système de résine Résorcinol-Hexaméthylène tetramine (HMT). Ces compositions présentent une résistance à la chaleur et à l'humidité améliorée tout en maintenant les propriétés d'adhésion à des renforts métalliques. Le HMT est présent en quantité suffisante pour agir comme durcisseur du résorcinol. Selon ce document, la structure polyphénolique de la lignine permettrait d'améliorer la résistance à l'oxydation de la composition de caoutchouc.

[0009] Poursuivant ses recherches, la demanderesse a découvert que l'association de lignine et d'un durcisseur spécifique dans une composition de caoutchouc permet d'ajuster le compromis rigidité/hystérèse de manière plus simple que les systèmes renforçant de l'art antérieur.

Description détaillée de l'invention

[0010] L'invention concerne une composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère diénique, une charge renforçante, un système de réticulation, une résine à base de lignine et d'un durcisseur de type donneur de méthylène, le durcisseur étant l'hexaméthylènetétramine, noté HMT, le ratio massique HMT sur lignine étant supérieur ou égal à 0,15.

[0011] De manière préférée, le ratio massique HMT sur lignine est inférieur ou égal à 0,50.

[0012] De manière préférée, le ratio massique de résine à base de composés choisis parmi le résorcinol, les dérivés de résorcinol, les oligomères de résorcinol, le crésol, les dérivés de crésol, les oligomères de crésol et leurs mélanges sur HMT est inférieur à 1,0 de préférence inférieur à 0,5 et de manière préférée inférieur à 0,1.

[0013] De manière préférée, la composition ne comprend pas de composés choisis parmi le résorcinol, les dérivés de résorcinol, les oligomères de résorcinol, le crésol, les dérivés de crésol, les oligomères de crésol et leurs mélanges ou en comprend strictement moins de 0,1 pce.

[0014] De manière préférée, la composition de caoutchouc ne comprend pas d'autre donneur de méthylène que le HMT ou en comprend moins de 1,0 pce, de préférence moins de

0,5 pce et de manière préférée moins de 0,1 pce.

- [0015] De manière préférée, le taux de lignine dans la composition va de 1 à 50 pce, préférentiellement va de 3 à 30 pce, et de manière préférée va de 10 à 30 pce.
- [0016] De manière préférée, le ratio massique HMT sur lignine est compris entre 0,20 et 0,40, préférentiellement est compris entre 0,25 et 0,35.
- [0017] De manière préférée, la charge renforçante est choisie parmi les charges organiques, préférentiellement le noir de carbone, les charges inorganiques, préférentiellement la silice, et les mélanges de ces charges.
- [0018] De manière préférée, la composition de caoutchouc comprend au moins un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène, et les mélanges de ces élastomères.
- [0019] De manière préférée, la charge renforçante est choisie dans le groupe constitué par le noir de carbone, la silice et leur mélange.
- [0020] De manière préférée, le système de réticulation est à base de soufre.
- [0021] De manière préférée, la composition de caoutchouc est dépourvue de formaldéhyde et/ou dépourvus de donneur de méthylène choisi dans le groupe constitué par l'hexaméthoxyméthylmélamine (H3M), l'hexaéthoxyméthylmélamine, le chlorure de lauryloxyméthylpyridinium, le chlorure d'éthoxyméthylpyridinium, des polymères d'hexaméthoxyméthylmélamine de trioxanne de formaldéhyde, l'hexakis(méthoxyméthyl)mélamine, la N,N',N''-triméthyl/-N,N',N''-triméthylolmélamine, l'hexaméthylolmélamine, la N-méthylolmélamine, la N,N'-diméthylolmélamine, la N,N',N''-tris(méthoxyméthyl)mélamine, la N,N',N''-tributyl-N,N',N''-triméthylolmélamine.

Définitions

- [0022] Les composés comprenant du carbone 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.

Lignine

- [0023] La composition selon l'invention comprend une résine à base d'une lignine et d'un durcisseur de type donneur de méthylène, ce durcisseur étant l'hexaméthylènetétramine (HMT).
- [0024] Par l'expression « résine à base de », il faut comprendre une résine comportant le mélange et/ou le produit de la réaction entre les différents constituants de base utilisés

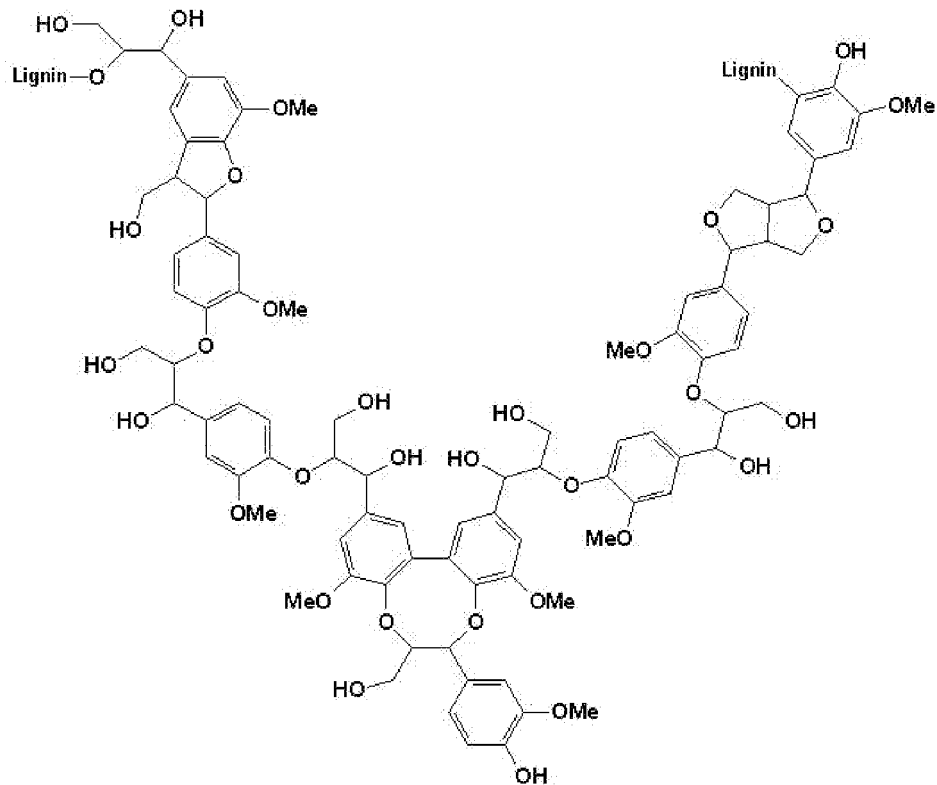
pour la condensation finale de cette résine, de préférence uniquement le produit de la réaction entre les différents constituants de base utilisés pour cette résine, certains d'entre eux pouvant être destinés à réagir ou susceptibles de réagir entre eux ou avec leur environnement chimique proche, au moins en partie, lors des différentes phases du procédé de fabrication de la composition, des composites ou de l'article de caoutchouc, en particulier au cours d'une étape de cuisson. Ainsi les constituants de base sont les réactifs destinés à réagir ensemble lors de la condensation finale de la résine et ne sont pas des réactifs destinés à réagir ensemble pour former ces constituants de base.

- [0025] La lignine est un des composants essentiels des parois végétales, avec la cellulose, les hémicelluloses et les pectines. Ses principales fonctions sont d'apporter de la rigidité et une imperméabilité à l'eau. Toutes les plantes fabriquent de la lignine. Sa teneur est moins importante dans les plantes annuelles que dans les vivaces, et elle est maximale dans les arbres, en particulier au niveau de leur écorce. Quantitativement, la teneur en lignine est de 3 à 5 % dans les feuilles, 5 à 20 % dans les tiges herbacées, 15 à 35 % dans les tiges ligneuses. La lignine étant un biopolymère très abondant sur la Terre, il est intéressant de l'utiliser dans des compositions de caoutchouc tant pour des raisons économiques qu'environnementales.
- [0026] La lignine est donc un polymère naturel qui assure la rigidité de la plante en liant les fibres des parois cellulaires les unes aux autres. Composée d'unités phénylpropanoïques substituées et reliées entre elles par divers types de liaisons C-C et C-O, la lignine est un polymère de structure relativement complexe et très dépendante de l'origine botanique et de la méthode d'extraction subie (D Fengel G. Wegener, Wood. Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Walter de Gruyter and Co., Berlin, 1983, 66 – 181). La lignine porte sur son squelette alkyl-aromatique une grande variété de groupes fonctionnels, tels que doubles liaisons cinnamiques, groupes hydroxyles (phénoliques et alcooliques), méthoxyles, carbonyles et carboxyles.
- [0027] Les 3 unités de bases à partir desquelles la lignine est synthétisée par le végétal sont l'alcool coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique. On parle également d'unités p-hydroxyphényle, guaiacyle et syringyle. En ortho des groupements phénols, on peut trouver des groupements méthoxy. Selon l'origine du végétal et selon l'espèce, les différents motifs sont plus ou moins présents.
- [0028] Ainsi, il existe plusieurs variétés de lignines selon leur origine végétale et selon leur procédé d'extraction. Plusieurs procédés d'extraction sont connus de l'homme de l'art (voir par exemple Wang et al., « From lignin to valuable products-strategies, challenges, and prospects » *Bioresource Technology* 271 (2019) 449-461), tels que le procédé Kraft ou le procédé Organosolv.
- [0029] Le procédé Kraft a été développé en 1870 en Allemagne, il est basé sur l'utilisation de soude et de sulfure de sodium. Il a été très développé dans les années 30 et c'est le

procédé le plus utilisé dans l'industrie papetière de nos jours. Ce procédé est par exemple décrit par Ciullo P.A. dans « Papermaking, in *Industrial Minerals and their uses- A Handbook of formulary*, **1996**; pp. 166-169 ».

[0030] Le procédé Organosolv est un procédé d'extraction de la lignine par solvant, tel qu'un mélange d'eau et d'éthanol.

[0031] Une structure chimique de la lignine peut être représentée comme ci-dessous (structure issue de la fiche « Lignine » de l'encyclopédie en ligne Wikipédia) :



[0032] La lignine utilisée dans la composition selon l'invention peut être une lignine telle qu'obtenue après extraction. De manière préférée, la lignine utilisée dans la composition selon l'invention n'est pas fonctionnalisée, c'est-à-dire n'a pas été modifiée par un procédé tel que l'oxyakylation, l'époxydation, la phénolation, la carboxylation, la méthylolation, la sulfonation, l'acrylation, la phosphorylation.

[0033] La teneur en lignine dans la composition est préférentiellement comprise dans un domaine allant de 1 à 50 pce ; en dessous du minimum indiqué, l'effet technique visé est insuffisant, alors qu'au-delà du maximum indiqué, on s'expose à des risques de rigidification très élevée et d'augmentation de l'hystérèse. De préférence, la teneur en lignine dans la composition selon l'invention va de 3 à 30 pce et, de manière encore plus préférentielle, de 10 à 30 pce.

[0034] Dans la composition selon l'invention, la lignine tient le rôle d'accepteur de méthylène. Afin de former la résine renforçante de la composition selon l'invention, la lignine est associée à un donneur de méthylène spécifique, l'hexaméthylènetétramine

(HMT).

- [0035] Le ratio massique HMT sur lignine est supérieur ou égal à 0,15 et préférentiellement inférieur à 0,50. Ce ratio massique permet la réticulation de la lignine par le HMT, il est préférentiellement compris entre 0,20 et 0,40, encore plus préférentiellement entre 0,25 et 0,35.
- [0036] L'association spécifique de la lignine comme accepteur de méthylène avec le HMT permet d'obtenir des compositions de rigidité élevée sans pénaliser les propriétés hystériques et confère une grande souplesse pour le réglage du compromis rigidité/hystérèse de ces compositions, ce qui facilite leur mise en œuvre dans des articles de caoutchouc.
- [0037] Par conséquent, il n'est pas utile que la composition selon l'invention comprenne d'accepteur de méthylène autre que la lignine. Ainsi, et de manière préférée, le ratio massique de résine à base de composés choisis parmi le résorcinol, les dérivés de résorcinol, les oligomères de résorcinol, le crésol, les dérivés de crésol, les oligomères de crésol et leurs mélanges sur HMT est inférieur à 1, de préférence inférieur à 0,5 et de manière préférée inférieur à 0,1. Un tel ratio massique ne permet pas que le HMT réticule correctement les composés choisis parmi le résorcinol, les dérivés de résorcinol, les oligomères de résorcinol, le crésol, les dérivés de crésol, les oligomères de crésol et leurs mélanges éventuellement présents. Préférentiellement, la composition selon l'invention ne comprend pas de composés choisis parmi le résorcinol, les dérivés de résorcinol, les oligomères de résorcinol, le crésol, les dérivés de crésol, les oligomères de crésol et leurs mélanges ou en comprend strictement moins de 0,1 pce.
- [0038] De manière préférée, la composition selon l'invention ne comprend pas d'autre donneur de méthylène que le HMT ou en comprend moins de 1 pce, de préférence moins de 0,5 pce et de manière préférée moins de 0,1 pce. Par donneur de méthylène on entend, selon la compréhension commune du domaine des résines, un agent réticulant de composés phénoliques.
- [0039] De préférence, lorsque la composition selon l'invention comprend d'autres constituants additionnels, ces autres constituants additionnels sont dépourvus de formaldéhyde et/ou dépourvus de donneur de méthylène choisi dans le groupe constitué par l'hexaméthoxyméthylmélamine (H3M), l'hexaéthoxyméthylmélamine, le chlorure de lauryloxyméthylpyridinium, le chlorure d'éthoxyméthylpyridinium, des polymères d'hexaméthoxyméthylmélamine de trioxane de formaldéhyde, l'hexakis(méthoxyméthyl)mélamine, la N,N',N''-triméthyl/-N,N',N''-triméthylolmélamine, l'hexaméthylolmélamine, la N-méthylolmélamine, la N,N'-diméthylolmélamine, la N,N',N''-tris(méthoxyméthyl)mélamine, la N,N',N''-tributyl-N,N',N''-triméthylolmélamine. Plus préférentiellement, ces autres

constituants additionnels sont dépourvus de formaldéhyde et dépourvus des donneurs de méthylène décrits dans ce paragraphe.

Élastomère diénique

- [0040] La composition de caoutchouc selon l'invention, cette composition étant à l'état réticulable ou réticulé, est à base d'au moins un élastomère diénique.
- [0041] Par élastomère (ou indistinctement caoutchouc) "diénique", qu'il soit naturel ou synthétique, doit être compris de manière connue un élastomère constitué au moins en partie (i.e., un homopolymère ou un copolymère) d'unités monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).
- [0042] Ces 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 diènes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 15% (% en moles) ; c'est ainsi que des élastomères diéniques tels que les caoutchoucs butyle ou les copolymères de diènes et d'alpha-oléfinés 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%). Les élastomères diéniques compris dans la composition selon l'invention sont préférentiellement essentiellement insaturés.
- [0043] On entend particulièrement par élastomère diénique susceptible d'être utilisé dans les compositions conformes à l'invention :
- a. tout homopolymère d'un monomère diène, conjugué ou non, ayant de 4 à 18 atomes de carbone ;
 - b. tout copolymère d'un diène, conjugué ou non, ayant de 4 à 18 atomes de carbone et d'au moins un autre monomère.
- [0044] L'autre monomère peut être l'éthylène, une oléfine ou un diène, conjugué ou non.
- [0045] À titre de diènes conjugués conviennent les diènes conjugués ayant de 4 à 12 atomes de carbone, en particulier les 1,3-diènes, tels que notamment le 1,3-butadiène et l'isoprène.
- [0046] À titre d'oléfinés conviennent les composés vinylaromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone et les α -monooléfinés aliphatiques ayant de 3 à 12 atomes de carbone.
- [0047] À titre de composés vinylaromatiques conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le paratertiobutylstyrène.
- [0048] À titre d' α -monooléfinés aliphatiques conviennent notamment les α -monooléfinés aliphatiques acycliques ayant de 3 à 18 atomes de carbone.
- [0049] L'élastomère diénique de la composition de caoutchouc selon l'invention comprend

préférentiellement au moins un élastomère diénique essentiellement insaturé.

[0050] De manière préférée, la composition de caoutchouc selon l'invention comprend pour élastomères diénique au moins un élastomère choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes (BR), le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène, et les mélanges de ces élastomères. Les copolymères de butadiène sont particulièrement choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-styrène (SBR). Préférentiellement, la composition de caoutchouc selon l'invention comprend pour élastomères diénique au moins un élastomère choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel et les polyisoprènes de synthèse.

[0051] De manière préférée, la composition de caoutchouc selon l'invention comprend au moins 80 pce, de préférence au moins 90 pce, et de manière très préférée 100 pce d'un élastomère choisi parmi le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse et leurs mélanges.

Charge renforçante

[0052] La composition de caoutchouc selon l'invention comprend une charge renforçante, cette charge pouvant être organique ou inorganique.

[0053] De manière préférée, la charge renforçante, organique ou inorganique, est choisie dans le groupe constitué par le noir de carbone, la silice et leur mélange.

[0054] Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs du type HAF, ISAF, SAF conventionnellement utilisés dans les pneumatiques (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). Ces noirs de carbone peuvent être utilisés à l'état isolé, tels que disponibles commercialement, ou sous tout autre forme, par exemple comme support de certains des additifs de caoutchouterie utilisés. 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).

[0055] On caractérise les noirs de carbone par différentes propriétés, notamment par la surface spécifique, et par l'indice d'absorption d'huile d'échantillons comprimés (COAN pour « Compressed Oil Absorption Number » en anglais). Le COAN des noirs de carbone, est mesuré selon la norme ASTM D3493-16.

[0056] La surface spécifique BET des noirs de carbone est mesurée selon la norme D6556-10 (méthode multipoints (au minimum 5 points) – gaz : azote – domaine de pression relative P/P0 : 0.1 à 0.3).

[0057] L'état physique sous lequel se présente la charge inorganique est indifférent, que ce

soit sous forme de poudre, de granulés, de billes ou toute autre forme densifiée appropriée.

- [0058] La charge inorganique est de manière préférée choisie parmi les charges minérales du type siliceuse, en particulier de la silice (SiO_2), ou du type alumineuse, en particulier de l'alumine (Al_2O_3), la craie, l'argile, la bentonite, le talc, le kaolin et leurs mélanges, de manière préférée parmi la silice, la craie, le talc, le kaolin et leurs mélanges, préférentiellement parmi la silice, le talc, le kaolin et leur mélange. De manière très préférée, la charge inorganique est choisie parmi la silice, le kaolin et leurs mélanges.
- [0059] La silice utilisée peut être toute silice connue de l'homme du métier, notamment toute silice renforçante précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à $450 \text{ m}^2/\text{g}$, de préférence de 30 à $400 \text{ m}^2/\text{g}$. A titre de silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS"), on citera par exemple les silices « Ultrasil 7000 » et « Ultrasil 7005 » de la société Degussa, les silices « Zeosil 1165MP », « 1135MP » et « 1115MP » de la société Rhodia, la silice « Hi-Sil EZ150G » de la société PPG, les silices « Zeopol 8715 », « 8745 » et « 8755 » de la Société Huber, les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/16837.
- [0060] La surface spécifique BET de la silice est déterminée de manière connue 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, plus précisément selon la norme française NF ISO 9277 de décembre 1996 (méthode volumétrique multipoints (5 points) - gaz: azote - dégazage: 1heure à 160°C - domaine de pression relative p/po : 0.05 à 0.17).
- [0061] La surface spécifique CTAB de la silice est déterminée selon la norme française NF T 45-007 de novembre 1987 (méthode B).
- [0062] Dans le cas préféré où la composition de caoutchouc selon l'invention comprend de la silice, celle-ci a de préférence une surface BET comprise entre 45 et $400 \text{ m}^2/\text{g}$, plus préférentiellement comprise entre 60 et $300 \text{ m}^2/\text{g}$.
- [0063] Lorsque la composition de caoutchouc selon l'invention comprend de la silice comme charge renforçante, elle comprend également préférentiellement un agent de couplage charge inorganique-élastomère.
- [0064] Par « agent de couplage » (ou « agent de liaison »), on entend de manière connue un agent apte à coupler la charge inorganique à l'élastomère.
- [0065] La composition de caoutchouc selon l'invention comprend préférentiellement de 5 à 100 pce de charge renforçante, de manière préférée de 10 à 75 pce de charge renforçante.

Systeme de réticulation

- [0066] La composition de caoutchouc selon l'invention comprend un système de réti-

culation, de préférence un système de réticulation à base de soufre.

[0067] Le soufre peut être apporté sous toute forme, notamment sous forme de soufre moléculaire, ou d'un agent donneur de soufre. Au moins un accélérateur de vulcanisation est également préférentiellement présent, et, de manière optionnelle, préférentielle également, on peut utiliser divers activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique ou composé équivalent tels que les sels d'acide stéarique et sels de métaux de transition, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine), ou encore des retardateurs de vulcanisation connus.

[0068] Le soufre est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 12 pce, en particulier entre 1 et 10 pce. L'accélérateur de vulcanisation est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 5 pce et très préférentiellement compris entre 0,5 et 3 pce.

[0069] On peut utiliser comme accélérateur 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. A titre d'exemples de tels accélérateurs, on peut citer notamment les composés suivants : disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (en abrégé "MBTS"), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("CBS"), N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("DCBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("TBBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide ("TBSI"), disulfure de tetrabenzylthiurame ("TBZTD"), dibenzylthiocarbamate de zinc ("ZBEC") et les mélanges de ces composés.

Autres additifs

[0070] La composition de caoutchouc selon l'invention peut également comporter tout ou partie des additifs et agents de mise en œuvre usuels, connus de l'homme de l'art et habituellement utilisés dans les compositions de caoutchouc, en particulier pour bandages pour véhicules, comme par exemple des plastifiants (tels que des huiles plastifiantes et/ou des résines plastifiantes), des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue.

Préparation de la composition de caoutchouc

[0071] La composition de caoutchouc conforme à l'invention est fabriquée dans des mélanges appropriés, en utilisant des phases de préparation bien connues de l'homme du métier :

- une phase de travail ou malaxage thermomécanique, qui peut être conduite en une seule étape thermomécanique au cours de laquelle on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel (par exemple de type

'Banbury'), tous les constituants nécessaires, notamment la matrice élastomérique, les charges, les éventuels autres additifs divers. L'incorporation de la charge à l'élastomère peut être réalisée en une ou plusieurs fois en malaxant thermomécaniquement. Dans le cas où la charge, en particulier le noir de carbone, est déjà incorporée en totalité ou en partie à l'élastomère sous la forme d'un mélange-maître (« masterbatch » en anglais) comme cela est décrit par exemple dans les demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600, c'est le mélange-maître qui est directement malaxé et le cas échéant on incorpore les autres élastomères ou charges présents dans la composition qui ne sont pas sous la forme de mélange-maître, ainsi que les éventuels autres additifs divers.

[0072] Le malaxage thermomécanique est réalisé à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 200°C, de préférence entre 130°C et 185°C, pendant une durée généralement comprise entre 2 et 10 minutes.

- une seconde phase de travail mécanique peut être ensuite réalisée dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres, après refroidissement du mélange obtenu au cours de la première phase jusqu'à une plus basse température, typiquement inférieure à 120°C, par exemple entre 40°C et 100°C.

[0073] Le système de réticulation est ajouté lors de la seconde phase.

Exemples

Préparation des compositions de caoutchouc

[0074] Les compositions de caoutchouc sont préparées, de manière classique, en deux phases : une phase dite « non-productive » et une phase dite « productive ».

[0075] La phase « non-productive » est réalisée dans un mélangeur de 0,4 litres pendant 4 minutes, avec une vitesse moyenne de rotation du mobile de mélange de 60 tours/min, dans lequel on introduit l'ensemble de l'élastomère, la charge renforçante, la lignine jusqu'à atteindre une température maximale de tombée de 160°C.

[0076] La phase « productive » est réalisée dans un outil à cylindre, où le système de vulcanisation ainsi que le durcisseur (selon les durcisseurs certaines peuvent être introduits lors de la phase « non-productive ») sont introduits à 40°C, la composition étant mélangée pendant 5 minutes. La réticulation de la composition a été conduite à une température de 150°C, sous pression.

Méthodes de mesures

[0077] Les propriétés dynamiques sont mesurées sur un viscoanalyseur Metravib, selon la norme ASTM D 5992-96. On enregistre la réponse d'un échantillon de composition réticulée (éprouvette cylindrique de 4 mm d'épaisseur et de 400 mm² de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10Hz à 40°C. On effectue un balayage en amplitude de déformation de 0,1 à 50%

(cycle aller), puis de 50% à 0.1% (cycle retour). Les résultats exploités sont le module complexe de cisaillement dynamique G^* et le facteur de perte $\tan(d)$. Pour le cycle retour, on indique la valeur maximale de $\tan(d)$ observée, noté $\tan(d)_{\max}$, ainsi que le module complexe de cisaillement dynamique $G^*(10\%)$ à 10% de déformation, à 40°C.

[0078] On prépare les différentes compositions présentées dans le tableau 1. Les résultats en termes de propriétés dynamiques $G^*(10\%)$ et $\tan(d)_{\max}$ à 40°C sont reportés. Les résultats sont exprimés en base 100 en prenant comme référence la composition T1. Une valeur supérieure à 100 pour la valeur de G^* correspond à une rigidité à basse déformation augmentée. Une valeur inférieure à 100 pour la valeur de $\tan(d)$ correspond à une perte hystérétique augmentée, ce qui est un indicateur de propriétés de la composition moins favorables en termes de résistance au roulement.

[0079] [Tableaux1]

Composition	T0	T1	T2	C1	T3	T4	T5	T6	C2	C3
NR (1)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
N326 (2)	75	75	91	91	91	91	91	75	91	91
Résine formo-phénolique (3)	0	10	0	0	10	0	0	0	0	0
Lignine organosolv (4)	0	0	0	10	0	30	30	30	30	0
Lignine Kraft (5)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	30
ZnO (6)	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
Acide stéarique (7)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
6 PPD (8)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
HMT (9)	0	3,1	0	3,1	3,1	0	3,8	0	9,3	9,3
H3M (10)	0	0	0	0	0	0	5,5	0	0	0
p-xylylènediamine (11)	0	0	0	0	0	9,3	0	0	0	0
Soufre (12)	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
TBBS (13)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Durcisseur/Lignine	-	-	-	0,31	-	0,31	0,31	0,00	0,31	0,31
HMT/Lignine	-	-	-	0,31	-	0,00	0,13	0,00	0,31	0,31
Résultats (base 100 = T1)										
G*(10%) à 40°C	50	100	77	100	163	83	118	50	108	121
Tan(d)max à 40°C	108	100	90	100	84	96	90	100	100	100

1. Caoutchouc Naturel
2. Noir de carbone N326 (dénomination selon la norme ASTM D-1765)
3. Résine formophénolique novolac (« Peracit 4536K » de la société Perstorp)
4. Lignine organosolv de paille de blé_FORTUM
5. Lignine Kraft commercialisée par Aldrich sous le nom « lignin, alcaki, pH = 6.5 »
6. Oxyde de zinc (grade industriel – société Umicore)
7. Stéarine (« Pristerene 4931 » de la société Uniqema)
8. N-1,3-diméthylbutyl-N-phénylparaphénylènediamine Santoflex 6-PPD de la société Flexsys

9. Hexaméthylènetétramine (de la société Degussa)
10. Hexa(méthoxyméthyl)mélamine
11. p-xylylènediamine (de la société Sigma-Aldrich)
12. Soufre
13. N-tert-butylbenzothiazole-2-sulfenamide

- [0080] Les compositions T1 et T3 sont à base de résine formophénolique sans lignine, la composition T3 comprenant plus de noir de carbone que la composition T1. La comparaison de ces deux compositions montre que l'augmentation de la quantité de noir de carbone augmente la rigidité au détriment de l'hystérèse.
- [0081] La composition T6 montre qu'en l'absence de durcisseur, la présence de lignine ne permet pas d'atteindre les objectifs de rigidité comparativement à la compositions T1.
- [0082] Dans la composition C1, la résine formophénolique novolac de la composition T1 est remplacée par une teneur équivalente de lignine. Le taux de noir de carbone est ajusté de manière à obtenir une rigidité similaire à la composition témoin T1. Les deux compositions présentent des propriétés hystérétiques identiques évaluées au travers de la valeur de $\tan(\delta)$, alors que l'augmentation de la teneur en noir de carbone aurait dû conduire à une augmentation de l'hystérèse. La composition selon l'invention permet d'atteindre des propriétés similaires aux compositions de l'art antérieur en s'affranchissant de l'utilisation de résine formophénolique.
- [0083] En augmentant la teneur en lignine (compositions C2, C3), on augmente la rigidité de la composition. De manière surprenante, les performances hystérétiques sont similaires. Les compositions selon l'invention permettent donc d'ajuster le compromis rigidité/hystérèse de manière très simple.
- [0084] Les compositions C2 et C3 montrent que cet effet est obtenu quelle que soit la provenance de la lignine.
- [0085] La composition T5 montre que lorsque le ration HMT/Lignine est inférieur à 0,15 les effets techniques de l'invention ne sont pas atteints, quand bien même un autre durcisseur est ajouté, ici l'H3M, de manière à maintenir le ratio global durcisseur/lignine.
- [0086] Lorsque d'autres donneurs de méthylènes que HMT sont utilisés, les performances hystérétiques et/ou la rigidité des compositions sont impactées. En particulier, la composition T4, conforme aux enseignements du document WO2014/016344 ne présente pas de performances aussi bonnes que la composition selon l'invention.

Revendications

- [Revendication 1] Composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère diénique, une charge renforçante, un système de réticulation, une résine à base de lignine et d'un durcisseur de type donneur de méthylène, le durcisseur étant l'hexaméthylènetétramine, noté HMT, le ratio massique HMT sur lignine étant supérieur ou égal à 0,15.
- [Revendication 2] Composition de caoutchouc selon la revendication précédente dans laquelle le ratio massique HMT sur lignine est inférieur ou égal à 0,50.
- [Revendication 3] Composition de caoutchouc selon la revendication précédente dans laquelle la composition ne comprend pas de composés choisis parmi le résorcinol, les dérivés de résorcinol, les oligomères de résorcinol, le crésol, les dérivés de crésol, les oligomères de crésol et leurs mélanges ou en comprend strictement moins de 0,1 pce.
- [Revendication 4] Composition de caoutchouc selon la revendication précédente dans laquelle le ratio massique de résine à base de composés choisis parmi le résorcinol, les dérivés de résorcinol, les oligomères de résorcinol, le crésol, les dérivés de crésol, les oligomères de crésol et leurs mélanges sur HMT est inférieur à 1,0, de préférence inférieur à 0,5 et de manière préférée inférieur à 0,1.
- [Revendication 5] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes ne comprend pas d'autre donneur de méthylène que le HMT ou en comprend moins de 1,0 pce, de préférence moins de 0,5 pce et de manière préférée moins de 0,1 pce.
- [Revendication 6] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le taux de lignine dans la composition va de 1 à 50 pce, préférentiellement va de 3 à 30 pce, et de manière préférée va de 10 à 30 pce.
- [Revendication 7] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le ratio massique HMT sur lignine est compris entre 0,20 et 0,40, préférentiellement est compris entre 0,25 et 0,35.
- [Revendication 8] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la charge renforçante est choisie parmi les charges organiques, préférentiellement le noir de carbone, les charges inorganiques, préférentiellement la silice, et les mélanges de ces charges.
- [Revendication 9] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant au moins un élastomère diénique choisi dans le

groupe constitué par les polybutadiènes, le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène, et les mélanges de ces élastomères.

- [Revendication 10] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la charge renforçante est choisie dans le groupe constitué par le noir de carbone, la silice et leur mélange.
- [Revendication 11] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le système de réticulation est à base de soufre.
- [Revendication 12] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la composition de caoutchouc est dépourvue de formaldéhyde et/ou dépourvue de donneur de méthylène choisi dans le groupe constitué par l'hexaméthoxyméthylmélamine (H3M), l'hexaéthoxyméthylmélamine, le chlorure de lauryloxyméthylpyridinium, le chlorure d'éthoxyméthylpyridinium, des polymères d'hexaméthoxyméthylmélamine de trioxane de formaldéhyde, l'hexakis(méthoxyméthyl)mélamine, la N,N',N''-triméthyl/-N,N',N''-triméthylolmélamine, l'hexaméthylolmélamine, la N-méthylolmélamine, la N,N'-diméthylolmélamine, la N,N',N''-tris(méthoxyméthyl)mélamine, la N,N',N''-tributyl-N,N',N''-triméthylolmélamine.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 925433
FR 2311414

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	EP 3 192 825 A1 (SUMITOMO BAKELITE CO [JP]) 19 juillet 2017 (2017-07-19) * alinéa [0001]; revendication 1; exemple 1b; tableau 1 * -----	1-12	C08K 3/04 C08K 3/06 C08K 5/17 C08K 5/47 C08L 7/00 C08L 97/02
X	JP 5 335252 B2 (TOYO TIRE & RUBBER CO) 6 novembre 2013 (2013-11-06) * revendication 1; exemple 2; tableau 1 * -----	1-12	
A	WO 2021/181033 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 16 septembre 2021 (2021-09-16) * le document en entier * -----	1-12	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08L C08K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
2 mai 2024		Höfler, Thomas	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p> <p>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</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2311414 FA 925433**

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 **02-05-2024**
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	
EP 3192825	A1	19-07-2017	CN 106687507 A	17-05-2017
			EP 3192825 A1	19-07-2017
			JP 6733546 B2	05-08-2020
			JP WO2016039213 A1	22-06-2017
			US 2017253740 A1	07-09-2017
			WO 2016039213 A1	17-03-2016

JP 5335252	B2	06-11-2013	JP 5335252 B2	06-11-2013
			JP 2009179299 A	13-08-2009

WO 2021181033	A1	16-09-2021	CA 3168383 A1	16-09-2021
			CN 115279830 A	01-11-2022
			EP 4118143 A1	18-01-2023
			FR 3108119 A1	17-09-2021
			JP 2023517610 A	26-04-2023
			WO 2021181033 A1	16-09-2021
