

12 BREVET D'INVENTION B1

54 UNE COMPOSITION DE CAOUTCHOUC.

22 Date de dépôt : 09.03.23.

30 Priorité :

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : COMPAGNIE GENERALE DES
ETABLISSEMENTS MICHELIN Société en
commandite par actions — FR.

43 Date de mise à la disposition du public
de la demande : 13.09.24 Bulletin 24/37.

45 Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 14.02.25 Bulletin 25/07.

72 Inventeur(s) : FOURNIER Mathilde, CHABROL
Anne et THOMASSON Damien.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

73 Titulaire(s) : COMPAGNIE GENERALE DES
ETABLISSEMENTS MICHELIN Société en
commandite par actions.

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



Description

Titre de l'invention : UNE COMPOSITION DE CAOUTCHOUC

- [0001] Le domaine de l'invention est celui de compositions de caoutchouc, particulièrement de compositions de caoutchouc pour des produits en caoutchouc, plus particulièrement des compositions de caoutchouc pour des produits en caoutchouc entrant en contact avec l'air ambiant, encore plus particulièrement des compositions de caoutchouc pour des pneus, des chaussures, des bandes de transport ou des chenilles en caoutchouc, spécifiquement des compositions de caoutchouc pour des pneus, plus spécifiquement des compositions de caoutchouc pour flancs de pneus.
- [0002] En général, en ce qui concerne les performances de produits de caoutchouc tels que des pneus, plusieurs caractéristiques excellentes sont requises. Cependant, il est connu que ces caractéristiques sont en relation antinomique les unes avec les autres, par exemple entre l'hystérésis et l'aptitude au traitement.
- [0003] Le document de brevet WO2006/052035 divulgue une composition de caoutchouc pour flancs composée d'un nouveau vinyl-cis-polybutadiène, qui présente un faible gonflement de la matrice et une excellente aptitude au traitement par extrusion et qui peut améliorer la faible consommation de carburant.
- [0004] Un objectif constant des fabricants de produits en caoutchouc est d'améliorer l'équilibre entre les performances d'hystérésis et l'aptitude au traitement.
- [0005] Au cours de leurs recherches, les inventeurs ont découvert qu'une composition de caoutchouc spécifique destinée en particulier à un produit en caoutchouc, plus particulièrement à un pneu, une chaussure, une bande de transport ou une chenille en caoutchouc, plus particulièrement encore à un flanc de pneu, permet un équilibre amélioré et inattendu entre les performances d'hystérésis et l'aptitude au traitement.
- [0006] L'expression « à base de » ou « composition à base de » doit être comprise comme signifiant une composition comprenant le mélange, le produit de la réaction *in situ* des différents constituants de base utilisés ou les deux, certains de ces constituants pouvant réagir, étant destinés à réagir, ou étant destinés à réagir et étant destinés à réagir entre eux, au moins partiellement, au cours des différentes phases de fabrication de la composition ou au cours du durcissement ultérieur, modifiant la composition telle qu'elle est préparée au départ. Ainsi, les compositions utilisées pour l'invention peuvent être différentes à l'état non réticulé et à l'état réticulé (vulcanisé).
- [0007] Le terme « pce » signifie partie en poids pour cent parties d'élastomères, au sens de la préparation de la composition avant durcissement. C'est à dire, dans le cas de la présence d'un caoutchouc granulaire, que le terme « pce » signifie partie en poids pour cent parties d'élastomères « neufs », excluant ainsi de la base 100 les élastomères contenus dans le caoutchouc granulaire.

- [0008] Dans la présente description, sauf mention expressément contraire, tous les pourcentages (%) indiqués sont des pourcentages en poids (% en poids).
- [0009] Par l'expression « matrice élastomère », on entend, dans une composition donnée, l'ensemble des élastomères présents dans ladite composition de caoutchouc.
- [0010] Dans la présente description, sauf indication expressément contraire, chaque TgDSC (température de transition vitreuse) est mesurée de manière connue par DSC (calorimétrie différentielle à balayage) selon la norme ASTM D3418-08.
- [0011] Tout intervalle de valeurs désigné par l'expression « entre a et b » représente la plage de valeurs supérieures à « a » et inférieures à « b » (c'est-à-dire que les limites a et b exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par l'expression « de a à b » signifie la plage de valeurs allant de « a » à « b » (c'est-à-dire incluant les limites strictes a et b).
- [0012] Lorsqu'il est fait référence à un composé « prédominant », cela signifie, au sens de la présente invention, que ce composé est prédominant parmi les composés du même type dans la composition, c'est-à-dire que c'est celui qui représente la plus grande quantité en poids parmi les composés du même type, et de préférence plus de 50 % en poids, plus préférentiellement plus de 75 % en poids. Ainsi, par exemple, un polymère prédominant est le polymère représentant le plus grand poids, par rapport au poids total des polymères dans la composition. De même, une charge « prédominante » est celle qui représente le plus grand poids parmi les charges de la composition. A titre d'exemple, dans un système comprenant un seul polymère, ce dernier est prédominant au sens de la présente invention et, dans un système comprenant deux polymères, le polymère prédominant représente plus de la moitié du poids des polymères. Au contraire, un composé « mineur » est un composé qui ne représente pas la plus grande fraction en poids parmi les composés du même type.
- [0013] Au sens de la présente invention, lorsqu'il est fait référence à un motif (ou monomère) « prédominant » au sein d'un même composé (ou polymère), cela signifie que ce motif (ou monomère) est prédominant parmi les motifs (ou monomères) formant le composé (ou polymère), c'est-à-dire que c'est celui qui représente la plus grande fraction en poids parmi les motifs (ou monomères) formant le composé (ou polymère). Ainsi, par exemple, une résine composée majoritairement de motifs issus de monomères C5 est une résine dans laquelle les motifs C5 représentent la plus grande quantité en poids parmi tous les motifs composant ladite résine. En d'autres termes, un monomère « prédominant » ou un assemblage de monomères « prédominants » est un monomère (ou un assemblage de monomères) qui représente la plus grande fraction en poids dans le polymère. Au contraire, un monomère « mineur » est un monomère qui ne représente pas la plus grande fraction molaire dans le polymère.
- [0014] Les composés mentionnés dans la description peuvent être d'origine fossile ou

biosourcée. Dans ce dernier cas, ils peuvent être partiellement ou totalement issus de la biomasse ou être obtenus à partir de matières premières renouvelables issues de la biomasse. Sont en particulier concernés les polymères, les plastifiants, les charges et autres.

- [0015] Un premier aspect de l'invention est une composition de caoutchouc à base d'au moins une matrice élastomère ; d'une charge de renforcement ; et d'un caoutchouc granulaire ; la quantité totale de la charge de renforcement étant inférieure à 50 pce ; la charge de renforcement comprenant au moins un noir de carbone et au moins une silice ; et la quantité totale de noir de carbone étant inférieure à celle de la silice.
- [0016] La composition spécifique du caoutchouc permet un équilibre amélioré et inattendu entre les performances d'hystérésis et l'aptitude au traitement.
- [0017] Chacun des aspects, des modes de réalisation, des instanciations et des variantes ci-dessous, y compris chacune des plages, des matières ou des deux, préférées, peut être appliqué à l'un quelconque des autres aspects, des autres modes de réalisation, des autres instanciations et des autres variantes de l'invention, sauf indication expressément contraire.
- [0018] La composition de caoutchouc selon l'invention est basée sur une matrice élastomère.
- [0019] Comme il est d'usage, les termes « élastomère » et « caoutchouc », qui sont interchangeables, sont utilisés sans distinction dans le texte.
- [0020] Par élastomère (ou plus librement « caoutchouc », les deux termes étant considérés comme synonymes) de type « de diène », on entend de manière connue un (ou plusieurs) élastomère(s) issu(s) au moins partiellement (c'est-à-dire un homopolymère ou un copolymère) de monomères de diène (monomères portant deux doubles liaisons carbone-carbone, conjugués ou non).
- [0021] Ces élastomères de diène peuvent être classifiés en deux catégories : « essentiellement insaturés » ou « essentiellement saturés ». D'une manière générale, on entend par l'expression « essentiellement insaturé » un élastomère de diène résultant au moins en partie de monomères de diène conjugués possédant une teneur en motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieure à 15 % (% en moles) ; c'est ainsi que les élastomères de diène tels que les caoutchoucs de butyle ou les copolymères de diène/ α -oléfine de type EPDM ne répondent pas à la définition précédente et peuvent notamment être qualifiés d'élastomères de diène « essentiellement saturés » (faible ou très faible teneur en motifs d'origine diénique, toujours inférieure à 15 %). Dans la catégorie des élastomères de diène « essentiellement insaturés », on entend par élastomère de diène « hautement insaturé » notamment un élastomère de diène dont la teneur en motifs d'origine diénique (diènes conjugués) est supérieure à 50 %.

- [0022] Bien qu'elle s'applique à tout type d'élastomère de diène, elle est de préférence employée avec des élastomères de diène essentiellement insaturés.
- [0023] Compte tenu de ces définitions, on entend notamment par l'expression élastomère de diène susceptible d'être utilisé dans les compositions selon l'invention :
- [0024] - (a) tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère de diène conjugué, possédant de préférence de 4 à 12 atomes de carbone ;
- [0025] - (b) tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés aromatiques vinyliques possédant de préférence de 8 à 20 atomes de carbone.
- [0026] Les composés suivants sont appropriés en particulier en tant que diènes conjugués : 1,3-butadiène, 2-méthyl-1,3-butadiène, 2,3-di(alkyle en C1-C5)-1,3-butadiènes, comme par exemple, 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène ou 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, un aryl-1,3-butadiène, 1,3-pentadiène ou 2,4-hexadiène. Les composés vinylaromatiques suivants, par exemple, sont appropriés : le styrène, l'ortho-méthylstyrène, le méta-méthylstyrène ou le para-méthylstyrène, le mélange commercial de « vinyltoluène », le para-(tert-butyl)styrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène ou le vinylnaphthalène.
- [0027] Un deuxième aspect de l'invention est la composition de caoutchouc selon le premier aspect, la matrice élastomère comprenant au moins un élastomère choisi dans le groupe constitué par un élastomère d'isoprène et un élastomère de butadiène.
- [0028] Un troisième aspect de l'invention est la composition de caoutchouc selon le premier aspect ou le deuxième aspect, la matrice élastomère comprenant au moins un élastomère d'isoprène, de préférence, la quantité totale de l'élastomère d'isoprène étant supérieure à 30 pce et inférieure à 70 pce.
- [0029] Par élastomère d'isoprène, on entend tous les élastomères composés principalement de monomères d'isoprène.
- [0030] Selon un mode de réalisation préféré du deuxième aspect ou du troisième aspect, l'élastomère d'isoprène est choisi dans le groupe constitué par les polymères d'isoprène, les copolymères d'isoprène et des combinaisons correspondantes.
- [0031] Selon un mode de réalisation plus préféré du mode de réalisation préféré ci-dessus, les copolymères d'isoprène sont choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-isoprène (BIR), les copolymères de styrène-isoprène (SIR), les copolymères de styrène-butadiène-isoprène (SBIR) et des combinaisons correspondantes.
- [0032] Selon un mode de réalisation encore plus préféré du mode de réalisation plus préféré ci-dessus, les copolymères de butadiène-isoprène (BIR) ont une teneur en isoprène supérieure à 50 % en poids et inférieure à 90 % en poids pour 100 % en poids des copolymères de butadiène-isoprène (BIR).

- [0033] Selon un mode de réalisation encore plus préféré du mode de réalisation plus préféré ci-dessus, les copolymères de butadiène-isoprène (BIR) ont une TgDSC de -80 °C à -40 °C.
- [0034] Selon un mode de réalisation encore plus préféré du mode de réalisation plus préféré ci-dessus, les copolymères de styrène-isoprène (SIR) ont une teneur en styrène supérieure à 5 % en poids et inférieure à 50 % en poids pour 100 % en poids des copolymères de styrène-isoprène (SIR).
- [0035] Selon un mode de réalisation encore plus préféré du mode de réalisation plus préféré ci-dessus, les copolymères de styrène-isoprène (SIR) ont une TgDSC supérieure à -50 °C et inférieure à -25 °C.
- [0036] Selon un mode de réalisation encore plus préféré du mode de réalisation plus préféré ci-dessus, les copolymères de styrène-butadiène-isoprène (SBIR) ont une teneur en isoprène qui est supérieure à la teneur en styrène et en butadiène.
- [0037] Selon un mode de réalisation encore plus préféré du mode de réalisation plus préféré ci-dessus, les copolymères de styrène-butadiène-isoprène (SBIR) ont une teneur en isoprène supérieure à 50 % en poids et inférieure à 60 % en poids pour 100 % en poids des copolymères de styrène-butadiène-isoprène (SBIR).
- [0038] Selon un mode de réalisation préféré du deuxième aspect ou du troisième aspect, l'élastomère d'isoprène est choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel, les polyisoprènes synthétiques et des combinaisons correspondantes, de préférence l'élastomère d'isoprène est constitué de caoutchouc naturel.
- [0039] Selon un mode de réalisation plus préféré du mode de réalisation préféré, le polyisoprène synthétique est un polyisoprène synthétique, possédant de préférence une teneur (% en moles) en liaisons cis-1,4 supérieure à 90 %, plus préférablement supérieure à 95 %, encore plus préférablement supérieure à 98 %.
- [0040] Un quatrième aspect de l'invention est la composition de caoutchouc selon l'un quelconque des premier à troisième aspects, la matrice élastomère comprenant au moins un élastomère de butadiène, de préférence, la quantité totale de l'élastomère de butadiène étant supérieure à 30 pce et inférieure à 70 pce.
- [0041] Par élastomère de butadiène, on entend l'ensemble des élastomères composés majoritairement de monomères de butadiène.
- [0042] Selon un mode de réalisation préféré du deuxième aspect ou du quatrième aspect, l'élastomère de butadiène est choisi dans le groupe constitué par les polymères de butadiène, les copolymères de butadiène et des combinaisons correspondantes, de préférence choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes (BR), les copolymères de styrène-butadiène (SBR) et des combinaisons correspondantes.
- [0043] Selon un mode de réalisation plus préféré, l'élastomère de butadiène est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes (BR) et des combinaisons correspondantes.

- [0044] Selon un mode de réalisation encore plus préféré du mode de réalisation plus préféré ci-dessus, les polybutadiènes ont une teneur (% en moles) en motifs 1,2 de plus de 4 % et de moins de 80 %.
- [0045] Selon un mode de réalisation encore plus préféré du mode de réalisation plus préféré ci-dessus, les polybutadiènes ont une teneur en cis-1,4 (% en moles) de plus de 80 %.
- [0046] Selon un mode de réalisation plus préféré du mode de réalisation préféré, le copolymère de butadiène est choisi dans le groupe constitué par les copolymères de styrène-butadiène (SBR), les copolymères de butadiène-isoprène (BIR), les copolymères de styrène-butadiène-isoprène (SBIR) et des combinaisons correspondantes.
- [0047] Selon un mode de réalisation encore plus préféré du mode de réalisation plus préféré ci-dessus, le copolymère de butadiène est choisi dans le groupe constitué par les copolymères de styrène-butadiène (SBR) et des combinaisons correspondantes.
- [0048] Selon un mode de réalisation particulier du mode de réalisation encore plus préféré ci-dessus, les copolymères de styrène-butadiène (SBR) ont une température de transition vitreuse TgDSC supérieure à -100 °C et inférieure à 0 °C, de préférence supérieure à -90 °C et inférieure à 0 °C, plus préférablement supérieure à -80 °C et inférieure à 0 °C, encore plus préférablement supérieure à 70 °C et inférieure à 0 °C, notamment supérieure à -60 °C et inférieure à -10 °C.
- [0049] Selon un mode de réalisation particulier du mode de réalisation encore plus préféré ci-dessus, les copolymères de styrène-butadiène (SBR) ont une teneur en styrène de plus de 5 % en poids et de moins de 60 % en poids, plus particulièrement de plus de 20 % en poids et de moins de 50 % en poids, pour 100 % en poids des copolymères de styrène-butadiène (SBR).
- [0050] Selon un mode de réalisation particulier du mode de réalisation encore plus préféré ci-dessus, les copolymères de styrène-butadiène (SBR) ont une teneur (% en moles) en liaisons 1,2 de la partie butadiène supérieure à 4 % et inférieure à 75 % et une teneur (% en moles) en liaisons trans-1,4 supérieure à 10 % et inférieure à 80 %.
- [0051] Selon un mode de réalisation encore plus préféré du mode de réalisation plus préféré ci-dessus, le copolymère de butadiène est choisi dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-isoprène (BIR) et des combinaisons correspondantes.
- [0052] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré du mode de réalisation encore plus préféré ci-dessus, les copolymères de butadiène-isoprène (BIR) ont une teneur en isoprène supérieure à 5 % en poids et inférieure à 50 % en poids pour 100 % en poids des copolymères de butadiène-isoprène (BIR).
- [0053] Selon un mode de réalisation particulier du mode de réalisation encore plus préféré ci-dessus, les copolymères de butadiène-isoprène (BIR) possèdent une TgDSC allant de -80 °C à -40 °C.
- [0054] Selon un mode de réalisation encore plus préféré du mode de réalisation plus préféré

ci-dessus, le copolymère de butadiène est choisi dans le groupe constitué par les copolymères de styrène-butadiène-isoprène (SBIR) et des combinaisons correspondantes. Les copolymères de styrène-butadiène-isoprène (SBIR) ont une teneur en butadiène supérieure aux teneurs en styrène et en isoprène.

- [0055] Un cinquième aspect de l'invention est la composition de caoutchouc selon l'un quelconque des premier à quatrième aspects, la matrice élastomère comprenant au moins un élastomère d'isoprène et au moins un élastomère de butadiène, de préférence, la quantité totale de l'élastomère d'isoprène étant supérieure à 30 pce et inférieure à 70 pce, et la quantité totale de l'élastomère de butadiène étant supérieure à 30 pce et inférieure à 70 pce.
- [0056] Selon un mode de réalisation préféré du troisième aspect ou du cinquième aspect, la quantité totale de l'élastomère d'isoprène est inférieure ou égale à 65 pce, de préférence inférieure à 65 pce, plus préférablement inférieure ou égale à 60 pce, encore plus préférablement inférieure à 60 pce, notamment inférieure ou égale à 55 pce, plus particulièrement inférieure à 55 pce.
- [0057] Selon un mode de réalisation préféré du troisième aspect ou du cinquième aspect, la quantité totale de l'élastomère d'isoprène est supérieure ou égale à 35 pce, de préférence supérieure à 35 pce, plus préférablement supérieure ou égale à 40 pce, encore plus préférablement supérieure à 40 pce, particulièrement supérieure ou égale à 45 pce, plus particulièrement supérieure à 45 pce.
- [0058] Selon un mode de réalisation préféré du quatrième aspect ou du cinquième aspect, la quantité totale de l'élastomère de butadiène est inférieure ou égale à 65 pce, de préférence inférieure à 65 pce, plus préférablement inférieure ou égale à 60 pce, encore plus préférablement inférieure à 60 pce, notamment inférieure ou égale à 55 pce, plus particulièrement inférieure à 55 pce.
- [0059] Selon un mode de réalisation préféré du quatrième aspect ou du cinquième aspect, la quantité totale de l'élastomère de butadiène est supérieure ou égale à 35 pce, de préférence supérieure à 35 pce, plus préférablement supérieure ou égale à 40 pce, encore plus préférablement supérieure à 40 pce, particulièrement supérieure ou égale à 45 pce, plus particulièrement supérieure à 45 pce.
- [0060] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la matrice élastomère dans la composition de caoutchouc selon l'invention est constituée de l'élastomère d'isoprène et de l'élastomère de butadiène.
- [0061] Selon un autre mode de réalisation préféré de l'invention, la matrice élastomère dans la composition de caoutchouc selon l'invention comprend un autre élastomère ou un élastomère autre que l'élastomère d'isoprène et l'élastomère de butadiène.
- [0062] On peut utiliser, en tant que tel, tout élastomère connu de l'homme du métier qui n'est pas défini ci-dessus comme élastomère d'isoprène ou élastomère de butadiène.

- [0063] La composition de caoutchouc selon l'invention est à base d'une charge de renforcement, et la quantité totale de la charge de renforcement est inférieure à 50 pce, de préférence inférieure ou égale à 45 pce, plus préférablement inférieure à 45 pce, encore plus préférablement inférieure ou égale à 40 pce, particulièrement inférieure à 40 pce.
- [0064] Un sixième aspect de l'invention est la composition de caoutchouc selon l'un quelconque des premier à cinquième aspects, dans laquelle la quantité totale de la charge de renforcement est supérieure à 5 pce, de préférence supérieure ou égale à 10 pce, plus préférablement supérieure à 10 pce, encore plus préférablement supérieure ou égale à 15 pce, particulièrement supérieure à 15 pce, plus particulièrement supérieure ou égale à 20 pce, encore plus particulièrement supérieure à 20 pce, avantageusement supérieure ou égale à 25 pce, plus avantageusement supérieure à 25 pce, encore plus avantageusement supérieure ou égale à 30 pce, notamment supérieure à 30 pce, plus particulièrement supérieure ou égale à 35 pce, encore plus particulièrement supérieure à 35 pce.
- [0065] On peut utiliser tout type de charge de renforcement connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc qui peut être utilisée pour la fabrication du produit en caoutchouc, par exemple une charge organique de renforcement, telle qu'au moins un noir de carbone, ou une charge inorganique de renforcement, telle qu'une silice (SiO_2), une alumine (Al_2O_3) ou une combinaison de celles-ci, avec laquelle au moins un agent de couplage est combiné d'une manière connue.
- [0066] La charge de renforcement dans la composition de caoutchouc selon l'invention comprend au moins un noir de carbone.
- [0067] Un septième aspect de l'invention est la composition de caoutchouc selon l'un quelconque des premier à sixième aspects, dans laquelle la quantité totale de noir de carbone dans la charge de renforcement est supérieure à 0 pce, de préférence supérieure ou égale à 1 pce, plus préférablement supérieure à 1 pce, encore plus préférablement supérieure ou égale à 2 pce, notamment supérieure à 2 pce, plus particulièrement supérieure ou égale à 3 pce, et dans laquelle la quantité totale de noir de carbone dans la charge de renforcement est inférieure à 20 pce, de préférence inférieure ou égale à 15 pce, plus préférablement inférieure à 15 pce, encore plus préférablement inférieure ou égale à 10 pce, particulièrement inférieure à 10 pce, plus particulièrement inférieure ou égale à 5 pce, encore plus particulièrement inférieure à 5 pce.
- [0068] La fraction pondérale de noir de carbone peut être mesurée par analyse thermogravimétrique (TGA) selon la norme NF T-46-07, sur un instrument de la société Mettler Toledo, modèle « TGA/DSC1 ». Environ 20 g d'échantillon peuvent être introduits dans l'analyseur thermique, puis soumis à un programme thermique de 25 °C à 600 °C sous une atmosphère inerte (phase pyrolysable), puis de 400 °C à 750 °C sous une atmosphère oxydante (phase oxydable). Le poids de l'échantillon peut être mesuré en

continu tout au long du programme thermique. La teneur en matière organique peut correspondre à la perte de poids mesurée pendant la phase pyrolysable rapportée au poids initial de l'échantillon. La quantité de noir de carbone peut correspondre à la perte de poids mesurée pendant la phase oxydable rapportée au poids initial de l'échantillon.

- [0069] A titre de noirs de carbone, tous les noirs de carbone, notamment les noirs de type SAF, ISAF, HAF, FEF, GPF, HMF, SRF, et SRF, classiquement utilisés dans les pneumatiques (noirs dits « de qualité pneumatique ») sont appropriés, comme par exemple les noirs de carbone de renforcement de la série 100, 200 ou 300 dans les qualités ASTM (comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347 ou N375), ou des noirs de carbone de séries supérieures, les séries 500, 600, 700, 800 ou 900 dans les qualités ASTM (comme par exemple les noirs N550, N660, N683, N772, N774, N880, N990, N991).
- [0070] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le noir de carbone présente une surface BET (selon la norme ASTM D6556-10) supérieure à 80 m²/g (par exemple, entre 80 et 160 m²/g), de préférence supérieure à 90 m²/g (par exemple, entre 90 et 150 m²/g), plus préférablement supérieure à 100 m²/g (par exemple, entre 100 et 140 m²/g), encore plus préférablement supérieure à 110 m²/g (par exemple, entre 110 et 130 m²/g).
- [0071] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le noir de carbone présente un indice d'absorption d'huile d'échantillon comprimé (COAN : compressed oil absorption number - indice d'absorption d'huile lorsque comprimé) (selon la norme ASTM D3493-16) supérieur à 90 ml/100g (par exemple, entre 90 et 120 ml/100g), de préférence supérieur à 95 ml/100g (par exemple, entre 95 et 115 ml/100g), plus préférablement supérieur à 100 ml/100g (par exemple, entre 100 et 110 ml/100g).
- [0072] La charge de renforcement dans la composition de caoutchouc selon l'invention comprend au moins une silice.
- [0073] Un huitième aspect de l'invention est la composition de caoutchouc selon l'un quelconque des premier à septième aspects, dans laquelle la quantité totale de la silice dans la charge de renforcement est supérieure à 20 pce, de préférence supérieure ou égale à 25 pce, plus préférablement supérieure à 25 pce, encore plus préférablement supérieure ou égale à 30 pce, particulièrement supérieure à 30 pce, et dans laquelle la quantité totale de silice dans la charge de renforcement est inférieure à 50 pce, de préférence inférieure ou égale à 45 pce, plus préférablement inférieure à 45 pce, encore plus préférablement inférieure ou égale à 40 pce, particulièrement inférieure à 40 pce, plus particulièrement inférieure ou égale à 35 pce, encore plus particulièrement inférieure à 35 pce.
- [0074] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la silice est une quelconque silice

de renforcement, en particulier une quelconque silice précipitée ou pyrogénée possédant une surface BET et une surface spécifique CTAB qui sont toutes deux inférieures à 450 m²/g, de préférence de 20 à 400 m²/g, plus préférablement de 50 à 350 m²/g, encore plus préférablement de 100 à 300 m²/g, particulièrement entre 150 et 250 m²/g. La surface BET peut être mesurée selon une méthode connue, c'est-à-dire par adsorption gazeuse selon la méthode Brunauer-Emmett-Teller décrite dans « The Journal of the American Chemical Society », Vol. 60, page 309, février 1938, et plus particulièrement selon la norme française NF ISO 9277 de décembre 1996 (méthode volumétrique multipoints (5 points) ; où gaz : azote, dégazage : 1 heure à 160 °C, plage de pression relative p/po : 0,05 à 0,17). La surface spécifique CTAB peut être déterminée selon la norme française NF T 45-007 de novembre 1987 (méthode B).

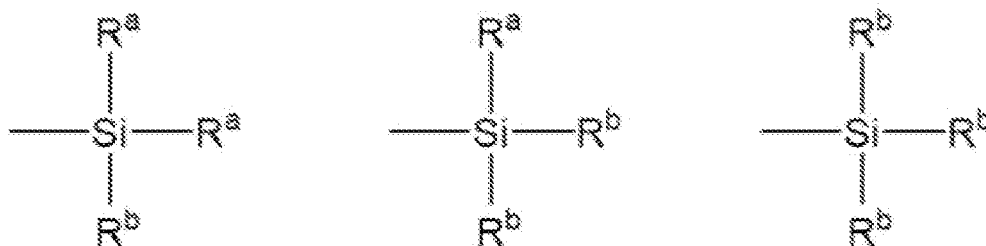
[0075] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la silice est formée de particules dont la taille moyenne en poids est inférieure à 1 000 nm, de préférence inférieure à 500 nm, plus préférablement inférieure à 200 nm, encore plus préférablement comprise entre 20 nm et 200 nm. La taille moyenne en poids peut être mesurée de manière connue après dispersion par désagglomération aux ultrasons de la charge à analyser dans l'eau (ou une solution aqueuse contenant un tensioactif), par exemple au moyen d'un sédimentomètre centrifuge à détection par rayons X de type XDC (centrifugeuse à disque aux rayons X), vendu par Brookhaven Instruments, selon la procédure suivante : 3,2 g d'échantillon de charge inorganique à analyser sont mis en suspension dans 40 ml d'eau par l'action, pendant 8 minutes, à 60 % de puissance (60 % de la position maximale de la « commande de sortie »), d'une sonde ultrasonique de 1500 W (sonicateur Vibracell 3/4 pouce vendu par Bioblock) ; après sonication, 15 ml de la suspension sont introduits dans le disque rotatif ; après sédimentation pendant 120 minutes, la distribution en poids des tailles de particules et la taille moyenne en poids des particules d_w sont calculées par le logiciel du sédimentomètre XDC.

[0076] La quantité totale en pce du noir de carbone dans la charge de renforcement de la composition de caoutchouc selon l'invention est inférieure à celle de la silice.

[0077] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la quantité totale de noir de carbone dans la charge de renforcement de la composition de caoutchouc selon l'invention est inférieure à 90 % en poids, de préférence inférieure à 80 % en poids, plus préférablement inférieure à 70 % en poids, encore plus préférablement inférieure à 60 % en poids, particulièrement inférieure à 50 % en poids, plus particulièrement inférieure à 40 % en poids, encore plus particulièrement inférieure à 30 % en poids, avantageusement inférieure à 20 % en poids, plus avantageusement inférieure à 10 % en poids, pour 100 % en poids de la charge de renforcement.

[0078] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la composition de caoutchouc selon l'invention est à base d'un agent de couplage de type silane.

- [0079] L'agent de couplage de type silane est destiné à assurer une connexion chimique suffisante, une connexion physique suffisante ou les deux entre la silice et la matrice élastomère.
- [0080] L'agent de couplage de type silane, par définition au moins bifonctionnel, possède la formule générale simplifiée « Y-A-X », dans laquelle :
- [0081] - Y représente un groupe fonctionnel (fonction « Y ») qui est capable de se lier physiquement, de se lier chimiquement ou les deux à la silice, une telle liaison pouvant être établie, par exemple, entre un atome de silicium de l'agent de couplage de type silane et les groupes silanol de surface de la silice ;
- [0082] - X représente un groupe fonctionnel (fonction « X ») qui est capable de se lier physiquement, de se lier chimiquement ou les deux à la matrice élastomère, par exemple via un atome de soufre ;
- [0083] - A représente un groupe divalent permettant à Y et X d'être liés.
- [0084] Des organosilanes ou des polyorganosiloxanes bifonctionnels sont habituellement utilisés, et le plus souvent des polysulfures de silane, dits « symétriques » ou « asymétriques » en fonction de leur structure spécifique, tels qu'ils ont été décrits dans de très nombreux documents de brevets (voir, par exemple, WO 03/002648, WO 03/002649 ou WO 2004/033548).
- [0085] Pour rappel, les plus utilisés sont les polysulfures de silane dits symétriques correspondant à la formule générale (I) suivante :
- [0086] Z - A - S_x - A - Z (I) ; dans laquelle :
- [0087] - x est un nombre entier de 2 à 8 (de préférence de 2 à 5) ;
- [0088] - A est un radical hydrocarboné divalent (de préférence, des groupes alkylène en C1-C18 ou des groupes arylène en C6-C12, plus particulièrement des alkylènes en C1-C10, notamment en C1-C4, notamment le propylène) ;
- [0089] - Z correspond à l'une parmi la formule ci-dessous :
- [0090] [Chem.1]



- [0091] dans laquelle :
- [0092] - les radicaux R_a, substitués ou non, identiques ou différents les uns des autres, représentent un groupe alkyle en C1-C18, un groupe cycloalkyle en C5-C18 ou un groupe aryle en C6-C18 (de préférence, des groupes alkyle en C1-C6, cyclohexyle ou

phényle, en particulier des groupes alkyle en C1-C4, plus particulièrement méthyle, éthyle ou les deux),

- [0093] - les radicaux Rb, substitués ou non, identiques ou différents les uns des autres, représentent un groupe alcoyle en C1-C18 ou cycloalcoyle en C5-C18 (de préférence un groupe choisi parmi les alcoyles en C1-C8 et les cycloalcoyles en C5-C8, plus préférentiellement un groupe choisi parmi les alcoyles en C1-C4, en particulier méthoxy et éthoxy), sont en particulier appropriés, sans limitation de la définition ci-dessus.
- [0094] Dans le cas d'un mélange de polysulfures d'alcoxysilane répondant à la formule (I) ci-dessus, en particulier des mélanges normaux disponibles dans le commerce, la valeur moyenne des indices « x » est un nombre fractionnaire de préférence compris entre 2 et 5, plus préférentiellement d'environ 4. Cependant, l'invention peut aussi avantageusement être réalisée, par exemple, avec des disulfures d'alcoxysilane ($x = 2$).
- [0095] On citera plus particulièrement, à titre d'exemples de polysulfures de silane, les polysulfures de bis((C1-C4)alkoxyl(C1-C4)alkylsilyl(C1-C4)alkyle) (en particulier les disulfures, trisulfures ou tétrasulfures), tels que, par exemple, les polysulfures de bis(3-triméthoxysilylpropyle) ou de bis(3-triéthoxysilylpropyle). Parmi ces composés, on utilise en particulier le bis(3-triéthoxysilylpropyl) tétrasulfure, en abrégé TESPT, de formule $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$, ou le bis(3-triéthoxysilylpropyl)disulfure, en abrégé TESP, de formule $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$. On citera également, à titre d'exemples préférés, les polysulfures de bis(mono(C1-C4)alcoxydi(C1-C4)alkylsilylpropyle) (notamment les disulfures, trisulfures ou tétrasulfures), plus particulièrement le tétrasulfure de bis(monoéthoxydiméthylsilylpropyle), tel que décrit dans la demande de brevet WO 02/083782 (ou US 7 217 751).
- [0096] On citera notamment, comme agent de couplage autre qu'un polysulfure d'alcoxysilane, les POS (polyorganosiloxanes) bifonctionnels ou les polysulfures d'hydroxysilanes (Rb = OH dans la formule (I) ci-dessus), tels que décrits dans les demandes de brevet WO 02/30939 (ou US 6 774 255) et WO 02/31041 (ou US 2004/051210), ou les silanes ou POS portant des groupes fonctionnels azodicarbonyl, tels que décrits par exemple dans les demandes de brevet WO 2006/125532, WO 2006/125533 et WO 2006/125534.
- [0097] A titre d'exemples d'autres sulfures de silane, on citera par exemple les silanes portant au moins une fonction thiol (-SH) (appelés mercaptosilanes), au moins une fonction thiol bloquée ou les deux, tels que décrits par exemple dans les brevets ou demandes de brevet US 6 849 754, WO 99/09036, WO 2006/023815, WO 2007/098080, WO 2008/055986 et WO 2010/072685.
- [0098] Bien entendu, on pourra également utiliser des mélanges des agents de couplage de

type silane décrits précédemment, tels que décrits en particulier dans la demande de brevet WO 2006/125534 mentionnée précédemment.

- [0099] Selon un mode de réalisation plus préféré, la quantité d'agent de couplage de type silane dans la composition de caoutchouc selon l'invention est comprise entre 5 % et 20 % en poids pour 100 % en poids de la silice.
- [0100] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la quantité de l'agent de couplage de type silane est comprise entre 1 et 10 pce, de préférence entre 1 et 5 pce.
- [0101] La composition de caoutchouc selon l'invention est basée sur un caoutchouc granulaire. (Abrégé en « granulaire » dans la suite du texte).
- [0102] Un neuvième aspect de l'invention est la composition de caoutchouc selon l'un quelconque des premier à huitième aspects, dans laquelle la quantité totale de caoutchouc granulaire est supérieure à 0 pce, de préférence supérieure ou égale à 1 pce, plus préférablement supérieure à 1 pce, encore plus préférablement supérieure ou égale à 2 pce, notamment supérieure à 2 pce, plus particulièrement supérieure ou égale à 3 pce, encore plus particulièrement supérieure à 3 pce, et dans laquelle la quantité totale de caoutchouc granulaire est inférieure à 50 pce, de préférence inférieure ou égale à 40 pce, plus préférablement inférieure à 40 pce, encore plus préférablement inférieure ou égale à 30 pce, notamment inférieure à 30 pce, plus particulièrement inférieure ou égale à 20 pce, encore plus particulièrement inférieure à 20 pce, avantageusement inférieure ou égale à 15 pce, plus avantageusement inférieure à 15 pce, encore plus avantageusement inférieure ou égale à 10 pce, notamment inférieure à 10 pce.
- [0103] Un dixième aspect de l'invention est la composition de caoutchouc selon l'un quelconque des premier à neuvième aspects, dans laquelle la quantité totale, en pce, du caoutchouc granulaire est supérieure à celle du noir de carbone, et dans laquelle la quantité totale, en pce, du caoutchouc granulaire est inférieure à celle de la silice.
- [0104] Les granulaires sont sous la forme de granulés, éventuellement transformés en une feuille de caoutchouc. Habituellement, les caoutchoucs granulaires sont dérivés du broyage ou de la micronisation de compositions de caoutchouc vulcanisé déjà utilisées pour une première application, par exemple dans des pneus ; ce sont des produits du recyclage des matériaux.
- [0105] Le caoutchouc granulaire peut être obtenu en réduisant des pneus usagés ou d'autres caoutchoucs en granulés dont on a retiré les matériaux de renforcement tels que les aciers ou les fibres, ainsi que tout autre contaminant tel que les poussières, les verres ou les pierres. L'ouvrage « Rubber Chemistry and Technology » divulgue de nombreuses méthodes de broyage de caoutchoucs vulcanisés ou réticulés pour obtenir du caoutchouc granulaire.
- [0106] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le caoutchouc granulaire est généré à partir de pneus usagés.

- [0107] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le caoutchouc granulaire est sous la forme de microparticules.
- [0108] Par « microparticules », on entend des particules qui ont 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 microns ou de quelques dizaines de microns ou de quelques centaines de microns.
- [0109] Un onzième aspect de l'invention est la composition de caoutchouc selon l'un quelconque des premier à dixième aspects, dans laquelle le caoutchouc granulaire ne comprend aucune particule de caoutchouc granulaire restant sur un tamis de 40 mesh, ou le caoutchouc granulaire comprend des particules de caoutchouc granulaire restant sur un tamis de 40 mesh et la quantité totale des particules de caoutchouc granulaire restant sur le tamis de 40 mesh est inférieure à 10 % en poids pour 100 % en poids du caoutchouc granulaire, de préférence dans laquelle le caoutchouc granulaire ne comprend aucune particule de caoutchouc granulaire restant sur un tamis de 60 mesh, ou le caoutchouc granulaire comprend des particules de caoutchouc granulaire restant sur un tamis de 60 mesh et la quantité totale des particules de caoutchouc granulaire restant sur le tamis de 60 mesh est inférieure à 10 % en poids pour 100 % en poids du caoutchouc granulaire, plus préférablement dans lequel le caoutchouc granulaire ne comprend pas de particules de caoutchouc granulaire restant sur un tamis de 80 mesh, ou le caoutchouc granulaire comprend des particules de caoutchouc granulaire restant sur un tamis de 80 mesh et la quantité totale des particules de caoutchouc granulaire restant sur le tamis de 80 mesh est inférieure à 10 % en poids pour 100 % en poids du caoutchouc granulaire.
- [0110] La quantité totale de particules de caoutchouc granulaire restant sur le tamis de 40 mesh est inférieure à 10 % en poids pour 100 % en poids de caoutchouc granulaire, ce qui signifie que plus de 90 % en poids des particules de caoutchouc granulaire pour 100 % en poids de caoutchouc granulaire peuvent passer par le tamis de 40 mesh.
- [0111] La quantité totale en poids des particules de caoutchouc granulaire dans le caoutchouc granulaire de la composition de caoutchouc selon l'invention peut être obtenue à partir de la distribution de la taille des particules du granulaire déterminée conformément à la norme ASTM-D5644-01.
- [0112] En variante, la distribution de la taille de particules du granulaire, c'est-à-dire la distribution pondérale de la taille de particules du granulaire, peut être mesurée par analyse granulométrique laser, sur un appareil Mastersizer 3000 de Malvern. La mesure peut être effectuée par la voie liquide, diluée dans de l'alcool après un pré-traitement par ultrasons pendant 1 minute afin de garantir la dispersion des particules. La mesure peut être effectuée selon la norme ISO-13320-1 et peut permettre de déterminer en particulier le D10 et le D50, c'est-à-dire le diamètre moyen en dessous

duquel respectivement 10 % en poids et 50 % en poids de la population totale de particules peuvent être présentes.

- [0113] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le caoutchouc granulaire dans la composition de caoutchouc selon l'invention est traité mécaniquement, traité cryogéniquement, ou traité mécaniquement et cryogéniquement, c'est-à-dire que le caoutchouc granulaire est broyé à l'aide d'un processus de broyage mécanique, d'un processus cryogénique ou des deux processus. Dans les deux procédés, les composants en acier sont éliminés à l'aide d'un séparateur magnétique et les composants en fibres sont séparés par des classificateurs à air ou d'un autre appareil de séparation. Le processus de broyage mécanique utilise diverses techniques de broyage, telles que les broyeurs de craquage, les granulateurs, etc., pour décomposer mécaniquement le caoutchouc en petites particules. Dans le processus cryogénique, le caoutchouc déchiqueté est congelé à une température extrêmement basse puis brisé en petites particules.
- [0114] Selon un mode de réalisation plus préféré du mode de réalisation préféré ci-dessus, le caoutchouc granulaire est traité cryogéniquement conformément aux processus de micronisation décrits dans les documents US7445170 et US7861958.
- [0115] Le caoutchouc granulaire disponible dans le commerce est par exemple « PolyDyne 40 », « PolyDyne 80 », « PolyDyne 140 » ou « PolyDyne 200 » de Lehigh Technologies.
- [0116] Le caoutchouc granulaire dans la composition de caoutchouc selon l'invention peut consister en une composition à base de tous les ingrédients normalement utilisés dans les compositions de caoutchouc pour les produits en caoutchouc.
- [0117] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le caoutchouc granulaire dans la composition de caoutchouc selon l'invention consiste en une composition à base d'un élastomère.
- [0118] Selon un mode de réalisation plus préféré du mode de réalisation préféré ci-dessus, le caoutchouc granulaire comprend un élastomère qui représente plus de 30 % en poids, de préférence plus de 35 % en poids, plus préférablement plus de 40 % en poids, pour 100 % en poids du caoutchouc granulaire, ledit pourcentage étant déterminé selon la norme ASTM E1131-03.
- [0119] Selon un mode de réalisation encore préféré du mode de réalisation préféré ci-dessus ou du mode de réalisation plus préféré ci-dessus, le caoutchouc granulaire comprend un élastomère qui comprend, de préférence est constitué de, un élastomère de diène.
- [0120] Selon un mode de réalisation particulier du mode de réalisation encore plus préféré ci-dessus, l'élastomère de diène dans le caoutchouc granulaire est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes, y compris le caoutchouc naturel, les copolymères de butadiène et les copolymères d'isoprène.

- [0121] Selon un mode de réalisation particulier du mode de réalisation encore plus préféré ci-dessus, la teneur molaire en motifs d'origine diénique (diènes conjugués) présents de l'élastomère de diène dans le caoutchouc granulaire est supérieure à 50 %, de préférence supérieure à 50 % et inférieure à 70 %.
- [0122] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le caoutchouc granulaire dans la composition de caoutchouc selon l'invention est constitué d'une composition à base d'une charge.
- [0123] Selon un mode de réalisation plus préféré du mode de réalisation préféré ci-dessus, la quantité ci-dessus de la charge dans le caoutchouc granulaire est supérieure à 5 % en poids et inférieure à 80 % en poids, de préférence supérieure à 10 % en poids et inférieure à 75 % en poids, plus préférablement supérieure à 15 % en poids et inférieure à 70 % en poids, d'une charge pour 100 % en poids du caoutchouc granulaire, ledit pourcentage étant déterminé conformément à la norme ASTM E1131-03.
- [0124] Le terme « charge » désigne ici un quelconque type de charge, qu'il s'agisse de charge de renforcement (possédant généralement des particules nanométriques, dotées d'une taille moyenne en poids de préférence inférieure à 500 nm, en particulier supérieure à 20 nm et inférieure à 200 nm) ou de charge non de renforcement ou de charge inerte (possédant généralement des particules micrométriques, dotées d'une taille moyenne en poids de préférence supérieure à 1 μm , par exemple supérieure à 2 μm et inférieure à 200 μm). La taille moyenne en poids des particules nanométriques est mesurée d'une manière bien connue de l'homme de l'art (à titre d'exemple, selon la demande de brevet WO 2009/083160 paragraphe 1.1). La taille moyenne en poids des particules micrométriques peut être déterminée par tamisage mécanique.
- [0125] Selon un mode de réalisation plus préféré du mode de réalisation préféré ci-dessus, la charge dans le caoutchouc granulaire comprend une charge de renforcement, de préférence la charge de renforcement comprend une charge organique de renforcement, une charge inorganique de renforcement ou une combinaison de celles-ci.
- [0126] On peut utiliser tout type de charge de renforcement connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc qui peut être utilisée pour la fabrication du produit en caoutchouc, par exemple une charge organique de renforcement, telle qu'au moins un noir de carbone, ou une charge inorganique de renforcement, telle qu'une silice (SiO_2), une alumine (Al_2O_3) ou une combinaison de celles-ci, avec laquelle au moins un agent de couplage est combiné d'une manière connue.
- [0127] Selon un mode de réalisation encore plus préféré du mode de réalisation plus préféré ci-dessus, la charge de renforcement dans le caoutchouc granulaire comprend une charge organique de renforcement, de préférence au moins un noir de carbone, représentant plus préférablement plus de 50 % en poids, encore plus préférablement plus de 60 % en poids, notamment plus de 70 % en poids, plus particulièrement plus de 80

% en poids, encore plus particulièrement plus de 90 % en poids, avantageusement 100 % en poids, pour 100 % en poids de la charge de renforcement.

- [0128] Selon un mode de réalisation encore plus préféré du mode de réalisation plus préféré ci-dessus, la charge de renforcement dans le caoutchouc granulaire comprend une charge organique de renforcement, de préférence au moins un noir de carbone, plus préférentiellement représentant de 20 % en poids à 40 % en poids, encore plus préférentiellement de 25 % en poids à 35 % en poids, pour 100 % en poids du caoutchouc granulaire.
- [0129] La fraction pondérale de noir de carbone peut être mesurée par analyse thermogravimétrique (TGA) selon la norme NF T-46-07, sur un instrument de la société Mettler Toledo, modèle « TGA/DSC1 ». Environ 20 g d'échantillon peuvent être introduits dans l'analyseur thermique, puis soumis à un programme thermique de 25 °C à 600 °C sous une atmosphère inerte (phase pyrolysable), puis de 400 °C à 750 °C sous une atmosphère oxydante (phase oxydable). Le poids de l'échantillon peut être mesuré en continu tout au long du programme thermique. La teneur en matière organique peut correspondre à la perte de poids mesurée pendant la phase pyrolysable rapportée au poids initial de l'échantillon. La quantité de noir de carbone peut correspondre à la perte de poids mesurée pendant la phase oxydable rapportée au poids initial de l'échantillon.
- [0130] A titre de noirs de carbone, tous les noirs de carbone, notamment les noirs de type SAF, ISAF, HAF, FEF, GPF, HMF, SRF, et SRF, classiquement utilisés dans les pneumatiques (noirs dits « de qualité pneumatique ») sont appropriés, comme par exemple les noirs de carbone de renforcement de la série 100, 200 ou 300 dans les qualités ASTM (comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347 ou N375), ou des noirs de carbone de séries supérieures, les séries 500, 600, 700, 800 ou 900 dans les qualités ASTM (comme par exemple les noirs N550, N660, N683, N772, N774, N880, N990, N991).
- [0131] Selon un mode de réalisation plus préféré du mode de réalisation préféré ci-dessus, la charge dans le caoutchouc granulaire comprend une charge non de renforcement, de préférence de la craie, du kaolin ou une combinaison correspondante.
- [0132] Le caoutchouc granulaire dans la composition de caoutchouc selon l'invention peut consister en une composition à base d'additifs usuels généralement utilisés dans les compositions de caoutchouc destinées aux produits en caoutchouc. Les additifs peuvent également se trouver dans le caoutchouc granulaire sous la forme d'un résidu ou d'un dérivé, car ils ont pu réagir lors des étapes de production de la composition ou de réticulation de la composition dont le caoutchouc granulaire est issu.
- [0133] Le caoutchouc granulaire dans la composition de caoutchouc selon l'invention peut être de simples matériaux de caoutchouc broyés/micronisés, sans un quelconque autre

traitement.

- [0134] Un douzième aspect de l'invention est la composition de caoutchouc selon l'un quelconque des premier à onzième aspects, dans laquelle le caoutchouc granulaire n'a subi aucune modification par un traitement choisi dans le groupe constitué par les traitements thermiques, mécaniques, biologiques et chimiques et des combinaisons correspondantes.
- [0135] Selon un mode de réalisation préféré du douzième aspect, le caoutchouc granulaire présente un extrait à l'acétone supérieur à 3 % en poids et inférieur à 30 % en poids, de préférence supérieur à 3 % en poids et inférieur à 15 % en poids, plus préférablement supérieur à 3 % en poids et inférieur à 10 % en poids, pour 100 % en poids du caoutchouc granulaire.
- [0136] Selon un mode de réalisation préféré du douzième aspect, le caoutchouc granulaire présente un extrait au chloroforme de plus de 3 % en poids et de moins de 85 % en poids, de préférence de plus de 3 % en poids et de moins de 20 % en poids, plus préférablement de plus de 5 % en poids et de moins de 15 % en poids, en poids pour 100 % en poids du caoutchouc granulaire.
- [0137] Selon un mode de réalisation préféré du douzième aspect, le caoutchouc granulaire présente un extrait au chloroforme dont le poids moléculaire moyen en poids (Mw) est inférieur à 10 000 g/mole, de préférence inférieur à 8 000 g/mole.
- [0138] Selon un mode de réalisation préféré du douzième aspect, un rapport en poids d'un extrait au chloroforme sur un extrait à l'acétone dans le caoutchouc granulaire est inférieur à 1,5.
- [0139] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le caoutchouc granulaire dans la composition de caoutchouc selon l'invention subit un traitement afin de le modifier. Ce traitement peut constituer en une fonctionnalisation chimique ou une modification par dévulcanisation. Il peut également être un traitement thermomécanique, thermo-chimique, biologique, et similaire.
- [0140] Selon un mode de réalisation de l'invention, le caoutchouc granulaire de la composition de caoutchouc selon l'invention présente une morphologie modifiée par traitement thermique, traitement mécanique, traitement biologique, traitement chimique ou une combinaison correspondante. De préférence, le caoutchouc granulaire modifié présente un extrait à l'acétone de plus de 5 % en poids et de moins de 20 % en poids, plus préférablement de 10 % en poids à 18 % en poids. De même, de préférence, le caoutchouc granulaire modifié présente un extrait au chloroforme supérieur à 15 % en poids et inférieur à 85 % en poids, plus préférablement de 15 % en poids à 50 % en poids. De préférence, l'extrait au chloroforme du caoutchouc granulaire modifié possède un poids moléculaire moyen en poids (Mw) supérieur à 10 000 g/mole, plus préférablement supérieur à 20 000 g/mole et encore plus préférablement supérieur à 30

000 g/mole. De préférence, un rapport en poids de l'extrait au chloroforme sur l'extrait à l'acétone dans le caoutchouc granulaire modifié est supérieur ou égal à 1,5, de préférence supérieur à 2.

- [0141] La quantité d'extrait à l'acétone ou au chloroforme peut être mesurée selon la norme ISO1407 au moyen d'un extracteur de type Soxhlet. Un échantillon de test (plus de 500 mg et moins de 5 g) peut être introduit dans une chambre d'extraction et ensuite placé dans le tube extracteur du Soxhlet. Un volume d'acétone ou de chloroforme égal à deux ou trois fois le volume du tube extracteur peut être placé dans le collecteur du Soxhlet. Le Soxhlet peut être ensuite assemblé et chauffé pendant 16 h. L'échantillon peut être pesé après extraction. La quantité d'extrait à l'acétone ou au chloroforme peut correspondre à la perte de poids de l'échantillon pendant l'extraction, par rapport à son poids initial.
- [0142] Les poids moléculaires peuvent être déterminés par chromatographie d'exclusion de taille, selon un étalonnage de Moore et conformément à la norme ISO16014. Le poids moléculaire moyen en poids (Mw) de l'extrait au chloroforme peut être mesuré par chromatographie d'exclusion de taille (SEC) avec un détecteur d'indice de réfraction (RI). Le système peut être composé d'une ligne Alliance 2695 de Waters, d'un four à colonne de Waters et également d'un détecteur RI 410 de Waters. Le jeu de colonnes utilisé peut être composé de deux colonnes PL Gel Mixed D (300×7,5 mm 5 µm), suivies de deux colonnes PL Gel Mixed E (300×7,5 mm 3 µm) d'Agilent. Ces colonnes peuvent être placées dans un four à colonne thermostaté à 35 °C. La phase mobile utilisée peut être du tétrahydrofurane non antioxydé. Le débit de la phase mobile peut être de 1 ml/minute. Le détecteur RI peut également être thermostaté à 35 °C. L'extrait au chloroforme peut être séché sous un flux d'azote. L'extrait sec peut ensuite être repris à 1g/l dans du tétrahydrofurane non antioxydé à 250 ppm sous agitation pendant 2 heures. La solution obtenue peut être filtrée à l'aide d'une seringue et d'un filtre à seringue en PTFE à usage unique de 0,45 µm. 100 µl de la solution filtrée peuvent être injectés dans le système chromatographique conditionné à 1 ml/minute et 35 °C. Les résultats de Mw peuvent être fournis par intégration des pics chromatographiques détectés par le détecteur RI au-dessus d'une valeur de 2 000 g/mole. Le Mw peut être calculé à partir d'un étalonnage effectué à l'aide de références de polystyrène.
- [0143] La quantité totale de la charge de renforcement et du caoutchouc granulaire dans la composition de caoutchouc selon l'invention est supérieure à 30 pce et inférieure à 70 pce.
- [0144] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la quantité totale de la charge de renforcement et du caoutchouc granulaire dans la composition de caoutchouc selon l'invention est supérieure ou égale à 35 pce, de préférence supérieure à 35 pce, plus préférablement supérieure ou égale à 40 pce, encore plus préférablement supérieure à

40 pce, particulièrement supérieure ou égale à 45 pce, plus particulièrement supérieure à 45 pce.

- [0145] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la quantité totale de la charge de renforcement et du caoutchouc granulaire dans la composition de caoutchouc selon l'invention est inférieure ou égale à 65 pce, de préférence inférieure à 65 pce, plus préférablement inférieure ou égale à 60 pce, encore plus préférablement inférieure à 60 pce, notamment inférieure ou égale à 55 pce, plus particulièrement inférieure à 55 pce, encore plus particulièrement inférieure ou égale à 50 pce, notamment inférieure à 50 pce.
- [0146] Un rapport en poids de la quantité totale du caoutchouc granulaire sur la quantité totale de la charge de renforcement dans la composition de caoutchouc selon l'invention est supérieur à 0,20 et inférieur à 2,50, de préférence inférieur ou égal à 2,00, plus préférablement inférieur à 2,00, encore plus préférablement inférieur ou égal à 1,50, particulièrement inférieur à 1,50, plus particulièrement inférieur ou égal à 1,00, encore plus particulièrement inférieur à 1,00.
- [0147] Les compositions de caoutchouc selon l'invention peuvent être à base de tout ou d'au moins une partie des additifs habituels généralement utilisés dans les compositions de caoutchouc destinées aux produits en caoutchouc (par exemple, les pneus, les chaussures, les bande de transport ou les chenilles), tels que les agents plastifiants (par exemple, les plastifiants liquides (par exemple, les huiles), les plastifiants solides (par exemple, les résines hydrocarbonées ayant ou non des caractères de résines tackifiantes) ou des combinaisons correspondantes), des agents de protection (par exemple, des cires anti-ozone, des agents anti-ozone chimiques, des antioxydants ou des combinaisons correspondantes), des pigments, des agents anti-fatigue, des résines de renforcement, des accepteurs de méthylène (par exemple une résine novolaque phénolique), des donneurs de méthylène (par exemple, l'hexaméthylènetétramine (HMT), l'hexaméthoxyméthylmélamine (H3M) ou des combinaisons correspondantes), des acides de traitement, un système de réticulation (vulcanisation) ou des combinaisons correspondantes.
- [0148] Un treizième aspect de l'invention est la composition de caoutchouc selon l'un quelconque des premier à douzième aspects, dans laquelle la composition de caoutchouc est en outre basée sur une cire anti-ozone, de préférence dans laquelle la quantité totale de la cire anti-ozone est supérieure à 1 pce afin de maintenir ou d'améliorer davantage les performances de résistance à l'ozone.
- [0149] Les performances de résistance à l'ozone des compositions de caoutchouc peuvent être mesurées selon le procédé suivant : 10 éprouvettes pour chacune des compositions de caoutchouc sont préparées par durcissement dans une presse à cloche, refroidissement à température ambiante pendant 1 jour, et placement dans un four sous air à

une température de 77 °C pendant 28 jours. Les 10 éprouvettes pour chacune des compositions de caoutchouc sont placées sur un trapèze à différents allongements allant de 10 % à 100 % par étapes de 10 % d'allongement. Les éprouvettes appelées « B15 » provenaient d'une plaque MFTR (connue sous le nom de Monsanto), dont les deux bourrelets situés aux extrémités servent à maintenir l'éprouvette. Les éprouvettes « B15 » ont les dimensions suivantes 78,5 mm*15 mm*1,5 mm. Après exposition pendant 192 heures à une température de 38 °C et à une teneur en ozone de 50 pphm (parties par cent millions), le faciès de chacune des éprouvettes est noté en fonction du nombre et de la profondeur des fissures. Cette notation subjective va de 0 à 5 (0 : absence de fissures ; 1 à 4 : présence de fissures de plus en plus larges et profondes ; 5 : rupture de l'éprouvette). Cela signifie que plus le classement subjectif est bas, plus les performances en matière d'ozone sont bonnes.

- [0150] Selon un mode de réalisation préféré du quatorzième aspect, la quantité totale de la cire anti-ozone dans la composition de caoutchouc selon l'invention est supérieure ou égale à 1,1 pce, de préférence supérieure à 1,1 pce, plus préférablement supérieure ou égale à 1,2 pce, encore plus préférablement supérieure à 1,2 pce, particulièrement supérieure ou égale à 1,3 pce, plus particulièrement supérieure à 1,3 pce.
- [0151] La cire anti-ozone est appelée cire anti-ozone et est bien connue de l'homme de l'art en tant que cire anti-ozone filmogène. Ces cires anti-ozone filmogènes peuvent, par exemple, être des cires paraffiniques, des cires microcristallines ou des mélanges de cires paraffiniques et microcristallines. Ils consistent en un mélange d'alcanes linéaires et d'alcanes non linéaires (isoalcanes, cycloalcanes, alcanes ramifiés) issus du raffinage du pétrole ou de l'hydrogénation catalytique du monoxyde de carbone (procédé Fischer-Tropsch) comprenant majoritairement des chaînes d'au moins 20 atomes de carbone.
- [0152] Toutes les cires anti-ozone connues de l'homme de l'art peuvent être utilisées, y compris les cires naturelles, telles que, par exemple, la cire de candelilla ou la cire de carnauba. Ces cires peuvent, en outre, être utilisées en tant que mélanges.
- [0153] Les anti-cires disponibles dans le commerce sont par exemple « Varazon 4959 », « Varazon 6500 » et « Varazon 6810 » de Sasol, « Ozoace 0355 » de Nippon Seiro, « Negozone 9343 » de H&R, et « H3841 » de Yanggu Huatai.
- [0154] Selon un mode de réalisation préféré du quatorzième aspect, la cire anti-ozone comprend de 50 % en poids à 75 % en poids d'alcanes linéaires comprenant de 30 atomes de carbone à 38 atomes de carbone, par rapport à la quantité totale d'alcanes linéaires.
- [0155] Selon un mode de réalisation préféré du quatorzième aspect, la quantité totale de la cire anti-ozone est inférieure à 3 pce afin d'améliorer la performance en matière d'efflorescence. L'efflorescence est un phénomène qui fait que la cire anti-ozone

présente l'inconvénient de migrer vers l'extérieur de produits en caoutchouc comprenant des compositions de caoutchouc, révélant des taches blanchâtres pénalisant l'esthétique des produits en caoutchouc.

- [0156] La performance d'efflorescence des compositions de caoutchouc peut être mesurée selon le procédé suivant : Après une opération de découpage dans les plaques des compositions de caoutchouc à l'état durci, les éprouvettes d'une épaisseur de 2,5 mm sont cuites à 70 °C sous air pendant 12 heures. Elles sont ensuite étuvées à 40 °C sous air pendant 4 semaines. Après la sortie du four et l'exposition à la température ambiante pendant 15 minutes, les éprouvettes sont chacune grattées avec une lame métallique pour révéler l'efflorescence de la cire anti-ozone. L'ampleur du phénomène d'efflorescence (coloration blanche de la surface) est ensuite évaluée au moyen d'une échelle subjective de valeurs représentatives de l'apparence final des échantillons. Les valeurs de cette échelle subjective obtenues respectivement pour les échantillons testés peuvent varier de 0 à 3 et correspondent au « classement des efflorescences ». Ces valeurs, allant de 0 à 3, correspondent aux aspects suivants pour les échantillons :
- [0157] 0 : Pas d'efflorescence. La surface grattée reste noire.
- [0158] 1 : Légère efflorescence.
- [0159] 2 : Efflorescence modérée.
- [0160] 3 : Efflorescence totale. La surface grattée est blanche.
- [0161] Plus la valeur est faible, plus l'apparence de l'efflorescence est performant, c'est-à-dire plus l'efflorescence est faible.
- [0162] Selon un mode de réalisation préféré du mode de réalisation préféré ci-dessus, la quantité totale de la cire anti-ozone dans la composition de caoutchouc selon l'invention est inférieure ou égale à 2,8 pce, de préférence inférieure à 2,8 pce, plus préférablement inférieure ou égale à 2,6 pce, encore plus préférablement inférieure à 2,6 pce, particulièrement inférieure ou égale à 2,4 pce, plus particulièrement inférieure à 2,4 pce, encore plus particulièrement inférieure ou égale à 2,2 pce, avantageusement inférieure à 2,2 pce, plus avantageusement inférieure ou égale à 2,0 pce, encore plus avantageusement inférieure à 2,0 pce, spécialement inférieure ou égale à 1,8 pce, plus spécialement inférieure à 1,8 pce, encore plus spécialement inférieure ou égale à 1,6 pce, spécialement inférieure à 1,6 pce, plus spécialement inférieure ou égale à 1,4 pce.
- [0163] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la composition de caoutchouc selon l'invention est en outre basée sur un système de réticulation.
- [0164] Selon un mode de réalisation plus préféré du mode de réalisation préféré ci-dessus, le système de réticulation dans la composition de caoutchouc selon l'invention comprend un agent de vulcanisation, de préférence choisi dans le groupe constitué par le soufre (sulfur), un donneur de soufre, un peroxyde, un bismaléimide et une combinaison correspondante, plus préférablement choisi dans le groupe constitué par le soufre et une

combinaison correspondante. L'agent de vulcanisation est appelé « agent de vulcanisation », « durcisseur » ou « agent de durcissement ». Selon un mode de réalisation encore plus préféré du mode de réalisation plus préféré ci-dessus, le donneur de soufre est un disulfure d'alkylphénol (abrégé en « APDS »), plus préférablement le disulfure de para-(tert butyl)phénol. Selon un mode de réalisation encore plus préféré du mode de réalisation plus préféré ci-dessus, la quantité totale d'agent de vulcanisation est supérieure à 0,5 pce et inférieure à 10 pce, de préférence supérieure à 0,5 pce et inférieure à 3 pce.

[0165] Selon un mode de réalisation plus préféré du mode de réalisation préféré ci-dessus, le système de réticulation dans la composition de caoutchouc selon l'invention comprend un accélérateur de vulcanisation, de préférence un accélérateur de vulcanisation primaire, plus préférablement choisi dans le groupe constitué par un accélérateur de type sulfénamide, un accélérateur de type thiazole, un accélérateur de type thiurame, un accélérateur de type dithiocarbamate et une combinaison correspondante, plus préférablement choisi dans le groupe constitué par un accélérateur de type sulfénamide et une combinaison correspondante. Selon un mode de réalisation encore plus préféré du mode de réalisation plus préféré ci-dessus, l'accélérateur de type sulfénamide est choisi dans le groupe constitué par le N-cyclohexyl-2-benzothiazolesulfénamide (abrégé en « CBS »), le N-(tert-butyl)-2-benzothiazolesulfénamide (abrégé en « TBBS »), le N-tert-butyl-2-benzothiazolesulfénimide (abrégé en « TBSI »), le N-oxydiéthylène-2-benzothiazolesulfénamide (abrégé en « MBS »), le N,N'-dicyclohexyl-2-benzothiazolesulfénamide (abrégé en « DCBS ») et une combinaison correspondante. Selon un mode de réalisation encore plus préféré du mode de réalisation plus préféré ci-dessus, l'accélérateur de type thiazole est choisi dans le groupe constitué par le 2-mercaptobenzothiazole (abrégé en « MBT »), le disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (abrégé en « MBTS »), le zinc-2-mercaptobenzothiazole (abrégé en « ZMBT »), le 2-(morpholinothio)benzothiazole (abrégé en « MDB ») et une combinaison correspondante. Selon un mode de réalisation encore plus préféré du mode de réalisation plus préféré ci-dessus, l'accélérateur de type thiuram est choisi dans le groupe constitué par le disulfure de tétraméthylthiuram (abrégé en « TMTD »), le disulfure de tétraéthylthiuram (abrégé en « TETD »), le disulfure de tétrabutylthiuram (abrégé en « TBTD »), le disulfure de tétrakis(2-éthylhexyl)thiuram (abrégé en « TOT-N »), le monosulfure de tétraméthylthiuram (abrégé en « TMTM »), le tétrasulfure de dipentaméthylène-thiurame (abrégé en « DPTT »), le disulfure de tétrabenzylthiurame (abrégé en « TBzTD ») et une combinaison correspondante. Selon un mode de réalisation encore plus préféré du mode de réalisation plus préféré ci-dessus, l'accélérateur de type dithiocarbamate est choisi dans le groupe constitué par le diméthylthioldithiocarbamate de zinc (abrégé en « ZDMC »), le diéthylthioldithiocarbamate de zinc

(abrégé en « ZDEC »), le dibutyldithiocarbamate de zinc (abrégé en « ZDBC »), l'éthylphényldithiocarbamate de zinc (abrégé en « ZEPC »), le dibenzylthiocarbamate de zinc (abrégé en « ZDBzC »), le N-pentaméthylènedithiocarbamate de zinc (abrégé en « ZPDC ») et une combinaison correspondante. Selon un mode de réalisation encore plus préféré du mode de réalisation plus préféré ci-dessus, la quantité totale de l'accélérateur de vulcanisation est supérieure à 0,5 pce et inférieure à 5,0 pce.

[0166] Selon un mode de réalisation plus préféré du mode de réalisation préféré ci-dessus, le système de réticulation dans la composition de caoutchouc selon l'invention comprend un retardateur de vulcanisation, par exemple le N-cyclohexylthiophthalimide (abrégé en « CTP »).

[0167] Selon un mode de réalisation plus préféré du mode de réalisation préféré ci-dessus, le système de réticulation dans la composition de caoutchouc selon l'invention comprend un activateur de vulcanisation, de préférence choisi dans le groupe constitué par l'oxyde de zinc, un acide gras, un ester d'acide gras de zinc, un dérivé de guanidine ou une combinaison correspondante. Selon un mode de réalisation encore plus préféré du mode de réalisation plus préféré ci-dessus, l'acide gras est l'acide stéarique, l'acide laurique, l'acide palmitique, l'acide oléique, l'acide naphénique ou une combinaison correspondante. Selon un mode de réalisation encore plus préféré du mode de réalisation plus préféré ci-dessus, l'ester d'acide gras de zinc est l'acide stéarique de zinc, l'acide laurique de zinc, l'acide palmitique de zinc, l'acide oléique de zinc, l'acide naphénique de zinc ou une combinaison correspondante. Selon un mode de réalisation encore plus préféré du mode de réalisation plus préféré ci-dessus, le dérivé de guanidine est la diphénylguanidine.

[0168] Un quatorzième aspect de l'invention est la composition de caoutchouc selon l'un quelconque des premier à treizième aspects, dans laquelle la composition de caoutchouc est en outre basée sur un système de réticulation qui comprend un activateur de vulcanisation comprenant un dérivé de guanidine, de préférence, la quantité totale du dérivé de guanidine est supérieure à 0,5 % en poids et inférieure à 5 % en poids pour 100 % en poids de la silice dans la charge de renforcement.

[0169] Les compositions de caoutchouc selon l'invention peuvent être utilisées seules ou en mélange (c'est-à-dire comme un mélange) avec une quelconque autre composition de caoutchouc qui peut être utilisée pour la fabrication de produits en caoutchouc.

[0170] Il va de soi que l'invention concerne les compositions de caoutchouc décrites précédemment aussi bien à l'état non vulcanisé ou non réticulé ou encore à l'état brut (c'est-à-dire avant la vulcanisation) qu'à l'état vulcanisé ou réticulé ou encore vulcanisé (c'est-à-dire après la réticulation ou la vulcanisation).

[0171] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la composition de caoutchouc selon l'invention est en outre à base d'un système de réticulation comprenant un agent

de vulcanisation, un accélérateur de vulcanisation, un retardateur de vulcanisation, un activateur de vulcanisation ou une combinaison correspondante, et la composition de caoutchouc selon l'invention est fabriquée dans un mélangeur en utilisant deux phases de préparation successives : une première phase de travail thermomécanique ou de pétrissage (dite phase « non productive ») à haute température, jusqu'à une température maximale supérieure à 110 °C et inférieure à 200 °C, de préférence supérieure à 110 °C et inférieure à 190 °C, plus préférablement supérieure à 130 °C et inférieure à 180 °C, suivie d'une deuxième phase de travail mécanique (dite phase « productive ») à une température plus basse inférieure ou égale à 110 °C, de préférence supérieure à 40 °C et inférieure à 100 °C, plus préférablement supérieure à 60 °C et inférieure à 100 °C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé l'agent de vulcanisation, l'accélérateur de vulcanisation et le retardateur de vulcanisation ou leur combinaison dans le système de réticulation. Selon un mode de réalisation plus préféré du mode de réalisation préféré ci-dessus, l'activateur de vulcanisation est incorporé pendant la première phase non productive, pendant la phase productive ou pendant les deux phases, de préférence pendant la première phase non productive.

[0172] Selon un mode de réalisation plus préféré du mode de réalisation préféré ci-dessus, la première phase (la phase non productive) est réalisée en plusieurs étapes thermomécaniques : au cours de la première étape dans les plusieurs étapes thermomécaniques, la matrice élastomère, la charge de renforcement, le caoutchouc granulaire (et éventuellement l'agent plastifiant, les autres ingrédients ou des combinaisons correspondantes, à l'exception de l'agent de vulcanisation, l'accélérateur de vulcanisation, le retardateur de vulcanisation ou leur combinaison dans le système de réticulation) sont introduits dans un mélangeur (de préférence un mélangeur interne) à une température supérieure à 20 °C et inférieure à 100 °C, de préférence supérieure à 25 °C et inférieure à 100 °C ; et après quelques minutes, de préférence de 0,5 minutes à 2 minutes, et une élévation de la température à 90 °C ou plus (de préférence, 100 °C), la matrice élastomère, l'autre ingrédient et leur combinaison (c'est-à-dire ceux qui restent, au cas où pas tous ont été introduits dans le mélangeur dans la première étape (la phase non productive)) sont ajoutés en une seule fois ou par portions, à l'exception de l'agent de vulcanisation, de l'accélérateur de vulcanisation, du retardateur de vulcanisation ou de leur combinaison dans le système de réticulation, pendant un malaxage allant de 20 secondes à quelques minutes ; dans lequel la durée totale du malaxage, dans la première phase (la phase non productive), est de préférence supérieure à 1 minute et inférieure à 15 minutes, plus préférablement supérieure à 2 minutes et inférieure à 10 minutes, à une température inférieure ou égale à 190 °C, de préférence inférieure ou égale à 180 °C, plus préférablement inférieure ou égale à 170 °C.

[0173] Selon un mode de réalisation encore plus préféré du mode de réalisation préféré ou

du mode de réalisation plus préféré ci-dessus, après refroidissement du mélange ainsi obtenu, l'agent de vulcanisation, l'accélérateur de vulcanisation, le retardateur de vulcanisation ou leur combinaison dans le système de réticulation est ensuite incorporé à basse température, de préférence inférieure ou égale à 100 °C, plus préférentiellement inférieure ou égale à 90 °C, dans un mélangeur externe, de préférence un broyeur ouvert ; le tout est ensuite mélangé dans la deuxième phase (la phase productive) pendant quelques minutes, de préférence plus de 2 minutes et moins de 15 minutes, plus préférentiellement plus de 5 minutes et moins de 15 minutes.

- [0174] Selon un mode de réalisation particulier du mode de réalisation préféré ci-dessus, du mode de réalisation plus préféré ci-dessus ou du mode de réalisation encore plus préféré ci-dessus, la composition de caoutchouc ainsi obtenue dans le mélangeur en utilisant deux phases successives de préparation est ensuite calandree, par exemple sous la forme d'une feuille ou d'une plaque, notamment pour une caractérisation en laboratoire, ou encore extrudée sous la forme d'un élément profilé en caoutchouc apte à être utilisé directement comme produit en caoutchouc, par exemple un flanc de pneu, une bande de roulement de pneu, une semelle de chaussure, un revêtement de bande de transport et une bande de roulement de chenille en caoutchouc.
- [0175] Selon un mode de réalisation plus particulier du mode de réalisation préféré ci-dessus, du mode de réalisation plus préféré ci-dessus, du mode de réalisation encore plus préféré ci-dessus ou du mode de réalisation particulier ci-dessus, la réticulation (ou durcissement) est réalisée d'une manière connue à une température supérieure à 110 °C et inférieure à 200 °C, de préférence supérieure à 130 °C et inférieure à 190 °C, sous pression, pendant une durée suffisante qui peut être comprise, par exemple, entre 5 et 90 mm, en fonction notamment de la température de durcissement, du système de réticulation adopté, de la cinétique de réticulation de la composition de caoutchouc considérée ou encore de la taille du produit en caoutchouc.
- [0176] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la composition de caoutchouc est une composition de caoutchouc pour un produit en caoutchouc entrant en contact avec l'air ambiant, particulièrement une composition de caoutchouc pour un pneu, une chaussure, une bande de transport ou une chenille en caoutchouc, plus particulièrement pour un flanc de pneu, une bande de roulement de pneu, une semelle de chaussure, un revêtement de bande de transport ou une bande de roulement de chenille en caoutchouc, encore plus particulièrement une composition de caoutchouc pour un flanc de pneu.
- [0177] Un quinzième aspect de l'invention est un produit en caoutchouc comprenant une composition de caoutchouc selon l'un quelconque des premier à quatorzième aspects, de préférence dans lequel le produit en caoutchouc comprend une partie en caoutchouc comprenant une composition de caoutchouc selon l'un quelconque des premier à qua-

torzième aspects, plus préférablement dans lequel le produit en caoutchouc est un pneu, une chaussure, une bande de transport ou une chenille en caoutchouc, de préférence encore, dans lequel la partie en caoutchouc est un flanc de pneu, une bande de roulement de pneu, un coussin de jante de pneu, une semelle de chaussure, un revêtement de bande de transport ou une bande de roulement de chenille en caoutchouc, en particulier dans lequel le produit en caoutchouc est un pneu comprenant une partie en caoutchouc qui est un flanc de pneu comprenant une composition de caoutchouc selon l'un quelconque des premier à quatorzième aspects. Le flanc de pneu est l'une des parties du pneu et est destiné à entrer en contact avec l'air ambiant, mais pas avec le sol. La bande de roulement est l'une des parties du pneu et est destinée à entrer en contact avec l'air ambiant et le sol. Le coussin de la jante du pneu est l'une des parties du pneu et est destiné à entrer en contact avec la jante du pneu et l'air ambiant, mais pas avec le sol. La bande de transport est un moyen de transport d'un système de transport à bande. Le revêtement de la bande de transport est l'une des parties de la bande de transport, également appelée caoutchouc de revêtement ou « revêtement en caoutchouc », et est destinée à entrer en contact avec l'air ambiant. La chenille en caoutchouc est l'une des chenilles continues, également appelée chenille en caoutchouc ou bande de chenille en caoutchouc ou chenille en caoutchouc et destinée à équiper un véhicule à chenilles. La bande de roulement de la chenille en caoutchouc est l'une des parties de la chenille en caoutchouc et est destinée à entrer en contact avec l'air ambiant et le sol.

[0178] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, un pneu comprend une composition de caoutchouc selon l'un quelconque des premier à quatorzième aspects, de préférence dans lequel le pneu comprend un flanc comprenant une composition de caoutchouc selon l'un quelconque des premier à quatorzième aspects.

[0179] Les pneus susmentionnés de l'invention sont particulièrement destinés à équiper les véhicules à moteur à passagers, y compris les véhicules 4x4 (quatre roues motrices) et les véhicules SUV (Sport Utility Vehicles), et les véhicules industriels, notamment les fourgonnettes et les véhicules utilitaires lourds (c'est-à-dire les bus ou les véhicules de transport routier lourds (camions, tracteurs, remorques)).

[0180] L'invention est également illustrée par les exemples non limitatifs suivants.

Exemples

[0181] Afin de confirmer l'effet de l'invention, six compositions de caoutchouc (C1, C2 et C3 : exemples selon l'invention, T1 et T2 : références, et T3 : un exemple comparatif) ont été utilisées. Chacune des compositions de caoutchouc est basée sur des élastomères de diène (une combinaison de caoutchouc naturel (en abrégé « NR ») et de caoutchouc de polybutadiène (en abrégé « BR ») en tant que matrice élastomère) renforcés par une combinaison de noir de carbone et de silice (en tant que charge de

renforcement), avec ou sans caoutchouc granulaire. Chacune des formulations des compositions de caoutchouc est présentée dans le tableau 1 avec la quantité des divers produits exprimés en pce.

- [0182] Chaque composition de caoutchouc a été produite comme suit : La charge de renforcement, la matrice élastomère, la cire anti-ozone, le caoutchouc granulaire, l'agent plastifiant et les divers autres ingrédients, à l'exception du soufre (en tant qu'agent de vulcanisation) et du N-Cyclohexyl-2-benzothiazolesulfénamide (en abrégé « CBS ») (en tant qu'accélérateur de vulcanisation) dans un système de réticulation, ont été successivement introduits dans un mélangeur interne possédant une température initiale de la cuve d'environ 60 °C ; le mélangeur était donc rempli à environ 70 % (% en volume). Le travail thermomécanique (phase non productive) a ensuite été réalisé en une seule étape, qui dure au total environ 3 minutes à 4 minutes, jusqu'à ce qu'une température maximale de « chute » de 165 °C soit atteinte. Le mélange ainsi obtenu a été récupéré et refroidi, puis l'agent de vulcanisation et l'accélérateur de vulcanisation du système de réticulation ont été incorporés sur un mélangeur externe (homofinisseur) à une température de 20 °C à 30 °C, le tout étant mélangé (phase productive) pendant un temps approprié (par exemple, plus de 5 minutes et moins de 12 minutes).
- [0183] Les compositions de caoutchouc ainsi obtenues ont ensuite été calandrées, soit sous forme de feuilles (épaisseur de 2 à 3 mm) ou de fines feuilles de caoutchouc, pour la mesure de leurs propriétés physiques ou mécaniques, soit sous forme d'éléments profilés qui pourraient être utilisés directement, après découpage, assemblage, ou les deux aux dimensions souhaitées, par exemple en tant que produits semi-finis pour pneumatiques.
- [0184] Les propriétés dynamiques (G' : module d'élasticité dynamique en cisaillement (ou module dynamique), G'' : module de cisaillement visqueux, $\tan \delta$: facteur de perte, et G^* : module complexe) des compositions de caoutchouc ont été obtenues à partir de mesures effectuées sur un visco-analyseur VA4000 de Metravib sur des éprouvettes collées à partir des compositions de caoutchouc durcies. Les éprouvettes telles que celles décrites dans la norme ASTM D 5992-96 (la version publiée en septembre 2006, initialement approuvée en 1996) dans la figure X2.1 (forme circulaire) ont été utilisées. Le diamètre « d » de l'éprouvette était de 10 mm (elle a donc une section circulaire de 78,5 mm²), l'épaisseur « L » de chacune des portions de la composition de caoutchouc était de 2 mm, ce qui donne un rapport « d/L » de 5 (contrairement à la norme ISO 2856 mentionnée dans la norme ASTM, paragraphe X2.4, qui recommande une valeur d/L de 2). La réponse d'une éprouvette de composition de caoutchouc vulcanisé soumise à une simple charge de cisaillement sinusoïdale alternée à une fréquence de 10 Hz et à une température stabilisée à 23 °C a été enregistrée. Les éprouvettes ont été chargées symétriquement autour de leur position d'équilibre. Le balayage a porté sur

des amplitudes de déformation de 0,1 % à 50 % (pic-pic : sur le cycle aller ; 12 points de mesure), puis de 50 % à 0,1 % (pic-pic ; sur le cycle retour ; 11 points de mesure). Après chaque acquisition de données, le module élastique de cisaillement dynamique (G') et le module de cisaillement visqueux (G'') sur le cycle de retour, ainsi que le facteur de perte ($\tan \delta$), qui correspond au rapport G''/G' , ont été calculés. De même, le module complexe (G^*) est défini comme la valeur absolue de la somme complexe du module élastique (G') et du module visqueux (G'') : $G^* = (G'^2 + G''^2)^{0,5}$.

[0185] Chaque valeur de G'' à une fréquence de 10 Hz, une température stabilisée de 23 °C et une déformation de 10 % est représentative des performances d'hystérésis des compositions de caoutchouc chacune, et elle est représentative des performances de résistance au roulement dans le cas où des pneus, des bandes de transport ou des chenilles en caoutchouc comprennent les compositions de caoutchouc.

[0186] Les résultats (performances d'hystérésis) sont exprimés en base 100, c'est-à-dire que la valeur 100 est attribuée arbitrairement à la référence (T1), puis les valeurs des exemples (C1, C2 et C3) selon l'invention, de l'autre référence (T2) et de l'exemple comparatif (T3) sont indiquées dans le tableau 2. Les valeurs, qui correspondent chacune à G'' (T1, 10 Hz, 23 °C, 10 %) / G'' (X, 10 Hz, 23 °C, 10 %) $\times$ 100, où X est C1, C2, C3, T1, T2 ou T3, sont calculées. Plus la valeur est élevée, plus la perte d'hystérésis est faible, ce qui signifie que les performances d'hystérésis sont meilleures.

[0187] Pour le test d'aptitude au traitement, chacun des échantillons fabriqués à partir des compositions de caoutchouc a été soumis à une extrusion dans des conditions de température du cylindre de 90 °C, d'un diamètre capillaire de 1 mm, d'une longueur capillaire de 10 mm et d'une vitesse de cisaillement de 80 sec⁻¹, conformément à la méthode A (matrices capillaires) de la norme ISO 11443 : 2014, et le taux de gonflement de la matrice a été calculé en utilisant le « diamètre de l'extrudat/diamètre du capillaire ».

[0188] Les résultats (aptitude au traitement) sont exprimés en base 100, c'est-à-dire que la valeur 100 est attribuée arbitrairement à la référence (T2), puis les valeurs des exemples (C1, C2 et C3) selon l'invention, de l'autre référence (T1) et de l'exemple comparatif (T3) sont indiquées dans le tableau 2. Les valeurs, qui correspondent chacune au taux de gonflement de la matrice (T2, 10 Hz, 23 °C) / taux de gonflement de la matrice (X, 10 Hz, 23 °C) $\times$ 100, où X est C1, C2, C3, T1, T2 ou T3, sont calculées. Plus la valeur est élevée, plus le taux de gonflement de la matrice est faible, ce qui signifie que l'aptitude au traitement est meilleure.

[0189] Les résultats du tableau 2 montrent que les exemples (C1, C2 et C3) selon l'invention ont un meilleur équilibre entre les performances d'hystérésis et l'aptitude au traitement que les références et l'exemple comparatif (T1, T2 et T3).

[0190] En conclusion, la composition de caoutchouc selon l'invention permet un équilibre

amélioré de manière inattendue entre les performances d'hystérésis et l'aptitude au traitement.

[0191] [Tableaux1]

Compositions	T1	T2	C1	C2	C3	T3
NR (1)	50	50	50	50	50	50
BR (2)	50	50	50	50	50	50
Noir de carbone (3)	33,5	3	3	3	3	3
Silice (4)	10	33	33	33	33	51,5
Caoutchouc granulaire (5)			4	9	18	
Plastifiant liquide (6)	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5
Agent de couplage de type silane (7)	0,5	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3
Antioxydant (8)	8,9	8,9	8,9	8,9	8,9	8,9
Cire anti-ozone (9)	1,34	1,34	1,34	1,34	1,34	1,34
DPG (10)		0,33	0,33	0,33	0,33	0,33
Oxyde de zinc (11)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Acide stéarique (12)	1	1	1	1	1	1
Accélérateur de vulcanisation (13)	0,9	0,9	0,92	0,95	0,99	0,9
Soufre	1,80	1,80	1,84	1,89	1,98	1,8

- (1) Caoutchouc naturel ;
- [0192] (2) Caoutchouc de butadiène au Nd
- [0193] (3) Noir de carbone (ASTM qualité N234 de Cabot, BET (conformément à la norme ASTM D6556-10) : 119 m²/g, COAN (conformément à la norme ASTM D3493-16): 102 ml/100g)
- [0194] (4) Silice (« Ultrasil ® 7000GR » d'Evonik ;
- [0195] (5) Caoutchouc granulaire (« Polydyne 80 » de Lehigh Technologies) ;
- [0196] (6) Huile de tournesol oléique (« Lubrirob Tod 1880 » de la société Novance) ;
- [0197] (7) Agent de couplage de type silane TESPT (« Si69 » d'Evonik) ;
- [0198] (8) Combinaison de deux antioxydants
(N-(1,3-diméthylbutyl)-N-phényl-para-phénylènediamine (« Santoflex 6-PPD » de Flexsys) et 2,2,4-triméthyl-1,2-dihydroquinolone (« TMQ » de Lanxess)) ;
- [0199] (9) Cires anti-ozone (« Varazon 4959 » de Sasol) ;
- [0200] (10) Diphénylguanidine (« Perkacit DPG » de Flexsys) ;
- [0201] (11) Acide stéarique (« Pristerene 4931 » d'Uniqema) ;
- [0202] (12) Oxyde de zinc (qualité industrielle de la société Umicore) ;

[0203] (13) N-dicyclohexyl-2-benzothiazolesulfénamide (« Santocure CBS » de Flexsys).

[0204] [Tableaux2]

Compositions	T1	T2	C1	C2	C3	T3
Performance d'hystérésis	100	177	149	163	152	61
Aptitude au traitement (taux de gonflement de la matrice)	100	73	76	88	95	77
Valeur de performance totale d'hystérésis et d'aptitude au traitement	200	250	253	284	282	138

Revendications

- [Revendication 1] Composition de caoutchouc à base d'au moins :
- une matrice élastomère ;
 - une charge de renforcement ; et
 - un caoutchouc granulaire ;
- la quantité totale de la charge de renforcement étant inférieure à 50 pce ;
la charge de renforcement comprenant au moins un noir de carbone et au moins une silice ; et
la quantité totale en pce de noir de carbone étant inférieure à celle de la silice.
- [Revendication 2] Composition de caoutchouc selon la revendication 1, la matrice élastomère comprenant au moins un élastomère choisi dans le groupe constitué par un élastomère d'isoprène et un élastomère de butadiène.
- [Revendication 3] Composition de caoutchouc selon la revendication 1 ou la revendication 2, la matrice élastomère comprenant au moins un élastomère d'isoprène, de préférence, la quantité totale de l'élastomère d'isoprène étant supérieure à 30 pce et inférieure à 70 pce.
- [Revendication 4] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, la matrice élastomère comprenant au moins un élastomère de butadiène, de préférence la quantité totale de l'élastomère de butadiène étant supérieure à 30 pce et inférieure à 70 pce.
- [Revendication 5] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, la matrice élastomère comprenant au moins un élastomère d'isoprène et au moins un élastomère de butadiène, de préférence, la quantité totale de l'élastomère d'isoprène étant supérieure à 30 pce et inférieure à 70 pce, et la quantité totale de l'élastomère de butadiène étant supérieure à 30 pce et inférieure à 70 pce.
- [Revendication 6] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, la quantité totale de la charge de renforcement étant supérieure à 5 pce.
- [Revendication 7] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, la quantité totale du noir de carbone dans la charge de renforcement étant supérieure à 0 pce et inférieure à 20 pce.
- [Revendication 8] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, la quantité totale de la silice dans la charge de renforcement étant supérieure à 20 pce et inférieure à 50 pce.
- [Revendication 9] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1

- à 8, la quantité totale du caoutchouc granulaire étant supérieure à 0 pce et inférieure à 50 pce.
- [Revendication 10] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, la quantité totale en pce du caoutchouc granulaire étant supérieure à celle du noir de carbone, et la quantité totale en pce du caoutchouc granulaire étant inférieure à celle de la silice.
- [Revendication 11] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, le caoutchouc granulaire ne comprenant aucune particule de caoutchouc granulaire restant sur un tamis de 40 mesh, ou le caoutchouc granulaire comprenant des particules de caoutchouc granulaire restant sur un tamis de 40 mesh et la quantité totale des particules de caoutchouc granulaire restant sur le tamis de 40 mesh étant inférieure à 10 % en poids pour 100 % en poids du caoutchouc granulaire.
- [Revendication 12] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, le caoutchouc granulaire n'ayant subi aucune modification par un traitement choisi dans le groupe constitué par des traitements thermiques, mécaniques, biologiques et chimiques et des combinaisons correspondantes.
- [Revendication 13] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, la composition de caoutchouc étant en outre à base d'une cire anti-ozone.
- [Revendication 14] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, la composition de caoutchouc étant en outre à base d'un système de réticulation qui comprend un activateur de vulcanisation comprenant un dérivé de guanidine, de préférence, la quantité totale du dérivé de guanidine étant supérieure à 0,5 % en poids pour 100 % en poids de la silice dans la charge de renforcement.
- [Revendication 15] Produit en caoutchouc comprenant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, de préférence, le produit comprenant une partie en caoutchouc comprenant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, plus préférablement, le produit en caoutchouc étant un pneu, une chaussure, une bande de transport ou une chenille en caoutchouc, encore plus préférablement la partie en caoutchouc étant un flanc de pneu, une bande de roulement de pneu, un coussin de jante de pneu, une semelle de chaussure, un revêtement de bande de transport ou une bande de roulement de chenille en caoutchouc, particulièrement, le produit en caoutchouc étant un pneu comprenant une partie en caoutchouc qui est un

flanc de pneu comprenant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☐ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☒ Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

NEANT

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

EP 1 657 275 A1 (TOKUYAMA CORP [JP]; ZEON
CORP [JP]) 17 mai 2006 (2006-05-17)

WO 2019/239568 A1 (MICHELIN & CIE [FR];
HAYASHI TENKO [JP])
19 décembre 2019 (2019-12-19)

WO 2020/158695 A1 (MICHELIN & CIE [FR])
6 août 2020 (2020-08-06)

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT