

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
16 juin 2022 (16.06.2022)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2022/123155 A1

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

SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2021/052201

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

(22) Date de dépôt international :
03 décembre 2021 (03.12.2021)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
FR2012882 09 décembre 2020 (09.12.2020) FR

Publiée:

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

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

(72) Inventeurs : **LIBERT, Romain** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, place des Carmes-Déchaux, Service juridique - PI, DCJ/PI, F35 - Site de Ladoux 63040 CLERMONT-FERRAND Cedex 9 (FR). **FERRAND, Thomas** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, place des Carmes-Déchaux, Service juridique - PI, DCJ/PI, F35 - Site de Ladoux 63040 CLERMONT-FERRAND Cedex 9 (FR).

(74) Mandataire : **WROBLEWSKI, Nicolas** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, place des Carmes-Déchaux, Service juridique - PI, DCJ/PI, F35 - Site de Ladoux 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,

(54) Title: RUBBER COMPOSITION WITH IMPROVED RESISTANCE TO MECHANICAL STRESS

(54) Titre : COMPOSITION DE CAOUTCHOUC PRESENTANT UNE RESISTANCE AMELIOREE AUX AGRESSIONS MECANIQUES

(57) Abstract: The invention relates to a rubber composition having a good performance trade-off between resistance to mechanical stress and hysteresis, the composition being based on at least one elastomer matrix mainly comprising at least one isoprene elastomer, a reinforcing filler, cellulose pulp, and a crosslinking system, wherein the cellulose pulp has a length ranging from 1.1 to 4.9 mm, as well as a rubber article, in particular a pneumatic tyre or a non-pneumatic tyre for an off-road vehicle, a rubber track and a conveyor belt comprising same.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition de caoutchouc présentant un bon compromis de performances entre la résistance aux agressions mécaniques et l'hystérèse, la composition étant à base d'au moins une matrice élastomère comprenant majoritairement au moins un élastomère isoprénique, une charge renforçante, de la pulpe de cellulose, et un système de réticulation, dans laquelle la pulpe de cellulose présente une longueur comprise dans un domaine allant de 1,1 à 4,9 mm, ainsi qu'à un article en caoutchouc, en particulier un bandage pneumatique ou non-pneumatique pour véhicule hors la route, une chenille en caoutchouc et une bande transporteuse, la comprenant.



WO 2022/123155 A1

DESCRIPTION

TITRE : COMPOSITION DE CAOUTCHOUC PRESENTANT UNE RESISTANCE AMELIOREE AUX AGRESSIONS MECANIQUES

5 La présente invention est relative à des compositions de caoutchouc présentant un bon compromis de performances entre la résistance aux agressions mécaniques et l'hystérèse. Elle s'intéresse particulièrement à des articles en caoutchouc tels que des bandages pneumatiques, des bandages non pneumatiques, des chenilles, des bandes transporteurs ou tout autre article de caoutchouc dont la performance précitée serait
10 intéressante.

En particulier, les compositions de caoutchouc de l'invention sont très intéressantes lorsqu'elles sont utilisées dans des bandes de roulement de bandage pneumatique pour véhicule de génie civil. En effet, ces bandages doivent posséder des caractéristiques
15 techniques très différentes des bandages destinés à des véhicules roulant exclusivement sur route (c'est-à-dire un sol bitumeux), car la nature des sols hors la route sur lesquels ils évoluent principalement est très différente, et notamment beaucoup plus agressive, de par sa nature caillouteuse. Par ailleurs, contrairement à des bandages pour véhicules de tourisme par exemple, les bandages pour les gros engins de génie civil doivent
20 pouvoir supporter une charge qui peut être extrêmement lourde. Par conséquent, les solutions connues pour les bandages roulant sur sol bitumeux ne sont pas directement applicables à des bandages hors la route tels que des bandages pour véhicules de génie civil.

25 Au cours du roulage, une bande de roulement subit des sollicitations mécaniques et des agressions résultant du contact direct avec le sol. Dans le cas d'un bandage monté sur un véhicule portant de lourdes charges, les sollicitations mécaniques et les agressions subies par le bandage se trouvent amplifiées sous l'effet du poids qu'il supporte. Les bandages pour véhicules miniers en particulier sont soumis à des sollicitations fortes, à
30 la fois au niveau local : roulage sur les macro-indenteurs représentés par les cailloux qui constituent les pistes (roche concassée), et au niveau global : passage de couple important car les pentes des pistes pour entrer ou sortir des « pits », ou mines à ciel

ouvert, sont de l'ordre de 10%, et sollicitations fortes des pneus lors des demi-tours des véhicules pour les manœuvres de chargement et déchargement.

Ceci a pour conséquence que les amorces de fissure qui se créent dans la bande de roulement du bandage sous l'effet de ces sollicitations et de ces agressions, ont tendance à se propager davantage en surface ou à l'intérieur de la bande de roulement, pouvant provoquer des arrachements localisés ou généralisés de la bande de roulement. Ces sollicitations peuvent donc entraîner un endommagement de la bande de roulement et donc réduire la durée de vie de la bande de roulement, et donc du bandage. Un bandage roulant sur un sol caillouteux est très exposé aux agressions, et donc aux amorces de fissure et coupures. La nature même agressive du sol caillouteux exacerbe non seulement ce type d'agression sur la bande de roulement, mais aussi ses conséquences sur la bande de roulement.

Ceci est particulièrement vrai pour les bandages équipant les véhicules de génie civil qui évoluent généralement dans des mines ou des carrières. Ceci est également vrai pour les bandages qui sont montés sur les véhicules agricoles en raison du sol caillouteux des terres arables. Les bandages qui équipent des véhicules poids-lourds de chantiers qui circulent autant sur des sols caillouteux que sur des sols bitumeux, connaissent aussi ces mêmes agressions. En raison des deux facteurs aggravants que sont le poids porté par le bandage et la nature agressive du sol de roulage, la résistance à l'initiation et/ou à la propagation de fissure d'une bande de roulement d'un bandage pour un véhicule de génie civil, un véhicule agricole ou un véhicule poids-lourd de chantier s'avère cruciale pour minimiser l'impact des agressions subies par la bande de roulement.

25

Il est donc important de disposer de bandage pour des véhicules, notamment ceux destinés à rouler sur des sols caillouteux et portant de lourdes charges, dont la bande de roulement présente une résistance à l'initiation et/ou à la propagation de fissure suffisamment forte pour minimiser le nombre d'amorce ou l'effet d'une amorce de fissure sur la durée de vie de la bande de roulement. Pour résoudre ce problème, il est connu de l'homme de l'art, que par exemple, le caoutchouc naturel dans les bandes de

30

roulement permet d'obtenir des propriétés de résistance à l'initiation et/ou à la propagation de fissure élevées.

Par ailleurs, il demeure intéressant que les solutions proposées pour résoudre ce
5 problème ne pénalisent pas les autres propriétés de la composition de caoutchouc, notamment l'hystérèse traduisant la capacité de dissipation thermique de la composition. En effet, l'utilisation d'une composition trop hystérétique dans un pneumatique peut se manifester par une élévation de la température interne du pneumatique, ce qui peut entraîner une diminution de l'endurance (en anglais « durability ») du bandage.

10

Au vu de ce qui précède, il existe un objectif permanent de fournir des compositions de caoutchouc qui présentent un compromis amélioré entre la résistance aux agressions et l'hystérèse.

15 Ce compromis de performances est également intéressant pour les chenilles en caoutchouc destinées à équiper des véhicules de chantier ou véhicules agricoles pour les mêmes raisons qu'exposées ci-dessus. Il est également intéressant pour les bandes transporteuses (ou convoyeur à bande) qui peuvent réceptionner de grosses quantités de terre, minerai, cailloux, roches et qui peuvent dissiper énormément d'énergie via la
20 dissipation interne au matériau constitutif de la bande lors du poinçonnement de la bande entre son chargement et le support l'entraînant.

Des solutions ont été apportées pour améliorer ce compromis. Par exemple, la demande WO 2016/202970 A1 qui propose d'utiliser une composition spécifique dont la matrice
25 élastomérique comprend un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les copolymères de butadiène et leurs mélanges, et un élastomère thermoplastique styrénique comprenant au moins un segment rigide styrénique et au moins un segment souple diénique comprenant au moins 20% en masse d'unités diéniques conjuguées.

30

Or, les manufacturiers cherchent toujours des solutions pour améliorer davantage le compromis de performances entre la résistance aux agressions et l'hystérèse, de préférence quelle que soit la nature de la matrice élastomérique.

- 5 Poursuivant ses recherches, la Demanderesse a découvert de façon inattendue que l'utilisation d'une pulpe de cellulose spécifique, permet d'améliorer davantage le compromis de performances précité.

10 Ainsi l'invention a pour objet une composition de caoutchouc à base d'au moins une matrice élastomère comprenant majoritairement au moins un élastomère isoprénique, une charge renforçante, de la pulpe de cellulose, et un système de réticulation, dans laquelle la pulpe de cellulose présente une longueur comprise dans un domaine allant de 1,1 à 4,9 mm.

- 15 Elle a également pour objet un article en caoutchouc comprenant une composition en caoutchouc selon l'invention, ainsi qu'un bandage pneumatique ou non-pneumatique, une chenille comprenant au moins un élément en caoutchouc et une bande transporteuse.

20 I- DÉFINITIONS

- Par l'expression "composition à base de", il faut entendre une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction in situ des différents constituants utilisés, certains de ces constituants pouvant réagir et/ou étant destinés à réagir entre eux, au moins partiellement, lors des différentes phases de fabrication de la composition ; la
25 composition pouvant ainsi être à l'état totalement ou partiellement réticulé ou à l'état non-réticulé.

- Par l'expression "partie en poids pour cent parties en poids d'élastomère" (ou pce), il faut entendre au sens de la présente invention, la partie, en masse pour cent parties en
30 masse d'élastomère.

Dans la présente, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des pourcentages (%) en masse.

D'autre part, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "entre a et b" représente
5 le domaine de valeurs allant de plus de a à moins de b (c'est-à-dire bornes a et b
exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "de a à b" signifie
le domaine de valeurs allant de a jusqu'à b (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et
b). Dans la présente, lorsqu'on désigne un intervalle de valeurs par l'expression "de a à
b", on désigne également et préférentiellement l'intervalle représenté par l'expression
10 "entre a et b".

Lorsqu'on fait référence à un composé "majoritaire", on entend au sens de la présente
invention, que ce composé est majoritaire parmi les composés du même type dans la
composition, c'est-à-dire que c'est celui qui représente la plus grande quantité en masse
15 parmi les composés du même type. Ainsi, par exemple, un élastomère majoritaire est
l'élastomère représentant la plus grande masse par rapport à la masse totale des
élastomères dans la composition. De la même manière, une charge dite majoritaire est
celle représentant la plus grande masse parmi les charges de la composition. A titre
d'exemple, dans un système comprenant un seul élastomère, celui-ci est majoritaire au
20 sens de la présente invention ; et dans un système comprenant deux élastomères,
l'élastomère majoritaire représente plus de la moitié de la masse des élastomères. Au
contraire, un composé "minoritaire" est un composé qui ne représente pas la fraction
massique la plus grande parmi les composés du même type. De préférence par
majoritaire, on entend présent à plus de 50%, de préférence plus de 60%, 70%, 80%,
25 90%, et plus préférentiellement le composé « majoritaire » représente 100%.

Les composés mentionnés dans la description peuvent être d'origine fossile ou
biosourcés. Dans ce dernier cas, ils peuvent être, partiellement ou totalement, issus de la
biomasse ou obtenus à partir de matières premières renouvelables issues de la biomasse.
30 De la même manière, les composés mentionnés peuvent également provenir du
recyclage de matériaux déjà utilisés, c'est-à-dire qu'ils peuvent être, partiellement ou
totalement, issus d'un procédé de recyclage, ou encore obtenus à partir de matières

premières elles-mêmes issues d'un procédé de recyclage. Sont concernés notamment les polymères, les plastifiants, les charges, etc.

Toutes les valeurs de température de transition vitreuse « Tg » décrite dans la présente
5 sont mesurées de manière connue par DSC (Differential Scanning Calorimetry) selon la norme ASTM D3418 (1999).

II- DESCRIPTION DE L'INVENTION

II-1 Matrice élastomère

10 La composition de caoutchouc selon l'invention a pour caractéristique essentielle d'être à base d'une matrice élastomère comprenant majoritairement au moins un élastomère isoprénique.

Par "élastomère isoprénique", on entend de manière connue un homopolymère ou un
15 copolymère d'isoprène, en d'autres termes un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les différents copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. Parmi les copolymères d'isoprène, on citera en particulier les copolymères d'isobutène-isoprène (caoutchouc butyle - IIR), d'isoprène-styrène (SIR), d'isoprène-butadiène (BIR) ou
20 d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR). Cet élastomère isoprénique est de préférence du caoutchouc naturel ou un polyisoprène cis-1,4 de synthèse ; parmi ces polyisoprènes de synthèse, sont utilisés de préférence des polyisoprènes ayant un taux (% molaire) de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%, plus préférentiellement encore supérieur à 98%.

25 Avantageusement, l'élastomère isoprénique est un polyisoprène comportant un taux massique de liaisons 1,4-cis d'au moins 90% de la masse du polyisoprène. De préférence, le deuxième élastomère est choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse et leurs mélanges. De préférence encore le polyisoprène est un caoutchouc naturel.

30

L'élastomère isoprénique, de préférence le caoutchouc naturel, peut être époxydé ou non.

De manière particulièrement avantageuse, la composition de caoutchouc comprend de 70 à 100 pce, de préférence de 80 à 100 pce, de préférence de 90 à 100 pce, d'élastomère isoprénique, de préférence de caoutchouc naturel. Par exemple, la
5 composition de caoutchouc peut comprendre de 70 à 99 pce, par exemple de 80 à 98 pce, par exemple de 90 à 97 pce, d'élastomère isoprénique, le complément pouvant être un autre élastomère diénique, par exemple provenant du support de la pulpe de cellulose.

10 Par « élastomère diénique », on rappelle que doit être entendu un élastomère qui est issu au moins en partie (i.e. un homopolymère ou un copolymère) de monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

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

25 On entend particulièrement par élastomère diénique susceptible d'être utilisé dans les compositions conformes à l'invention :
a) tout homopolymère d'un monomère diène conjugué ou non ayant de 4 à 18 atomes de carbone ;
b) tout copolymère d'un diène, conjugué ou non, ayant de 4 à 18 atomes de carbone et
30 d'au moins un autre monomère.

L'autre monomère peut être l'éthylène, une oléfine ou un diène, conjugué ou non.

À titre de diènes conjugués conviennent les diènes conjugués ayant de 4 à 12 atomes de carbone, en particulier les 1,3-diènes, tels que notamment le 1,3-butadiène et l'isoprène.

- 5 À titre d'oléfines conviennent les composés vinylaromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone et les α -monooléfines aliphatiques ayant de 3 à 12 atomes de carbone.

À titre de composés vinylaromatiques conviennent par exemple le styrène, l'ortho-,
méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-
10 tertibutylstyrène.

À titre d' α -monooléfines aliphatiques conviennent notamment les α -monooléfines aliphatiques acycliques ayant de 3 à 18 atomes de carbone.

- 15 L'élastomère diénique est de préférence un élastomère diénique du type fortement insaturé, en particulier un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les polybutadiènes (BR), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. De tels copolymères sont plus préférentiellement choisis dans le groupe
20 constitué par les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR), les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR), les copolymères d'éthylène-butadiène (EBR) et les mélanges de tels copolymères.

- 25 Les élastomères diéniques ci-dessus peuvent être par exemple à blocs, statistiques, séquencés, microséquencés, et être préparés en dispersion ou en solution ; ils peuvent être couplés et/ou étoilés ou encore fonctionnalisés avec un agent de couplage et/ou d'étoilage ou de fonctionnalisation, par exemple époxydés.

30 II-2 Pulpe de cellulose

La composition de caoutchouc selon l'invention a également pour caractéristique essentielle de comprendre de la pulpe de cellulose.

Par pulpe de cellulose on entend des fibres de celluloses ayant subies une étape de fibrillation (également appelée pulpage), bien connue de l'homme du métier. Il existe de nombreux procédés de fibrillation décrits dans l'état de l'art, qui soient mécaniques ou chimiques, décrits par exemples dans les documents WO 83/003856, WO 2013/049222, EP0677122 et EP0494214. Avant fibrillation, une fibre, présentant une longueur et un diamètre donné, est constituée d'une pluralité de microfibrilles essentiellement parallèles les unes par rapport aux autres, et qui sont orientées dans le sens de la longueur de la fibre. Après fibrillation, certaines microfibrilles de la fibre ont été cassées et émanent alors du cœur de la fibre (et ne sont donc plus nécessairement orientées dans le sens de la longueur de la fibre).

Selon l'invention, la pulpe de cellulose présente une longueur comprise dans un domaine allant de 0,3 à 5 mm. En dessous de 0,3 mm, l'apport de rigidité dans la composition devient trop faible, tandis qu'au-dessus de 5 mm, l'anisotropie croît fortement ce qui implique un décalage de rigidité en fonction de la direction de la pulpe au sein de la composition. Ce décalage de rigidité n'est pas intéressant en raison de la destination de l'article en caoutchouc comprenant la composition : les agressions mécaniques subies par ces articles ne proviennent pas d'une seule direction mais peuvent venir de n'importe quelle direction. Il est au contraire intéressant d'avoir une rigidité sans direction préférentielle. Ainsi, avantageusement, la pulpe de cellulose présente une longueur comprise dans un domaine allant de 0,5 à 4 mm, de préférence de 1,1 à 3,9 mm. La pulpe présentant ces longueurs présente une anisotropie proche de la valeur 1 et donc une rigidité homogène.

25

De préférence également, la pulpe de cellulose présente un diamètre moyen compris dans un domaine allant de 1 à 40 μm , de préférence de 3 à 25 μm , de préférence de 5 à 15 μm . Ces diamètres, associés aux longueurs précitées permettent d'accroître davantage l'homogénéité de la rigidité, c'est-à-dire présente une anisotropie encore plus proche de la valeur 1.

30

De manière particulièrement avantageuse, la pulpe de cellulose présente un rapport longueur sur diamètre moyen compris dans un domaine allant de 12 à 4 000 , de préférence de 40 à 1 300 de préférence encore de 70 à 600.

- 5 La longueur et le diamètre moyen de la pulpe de cellulose peut facilement être mesurée par analyse d'image au microscope optique, au microscope électronique à balayage, analyse d'image d'une photographie au microscope de type transmission, analyse des données de diffusion des rayons X.
- 10 Lorsque l'on mesure le diamètre moyen d'une pulpe de cellulose, on mesure le diamètre cœur constitué par l'ensemble des microfibrilles ayant conservé une orientation dans le sens de la longueur principale de la fibre. Le diamètre moyen ne tient donc pas compte des microfibrilles cassées émanant du cœur de la pulpe.
- 15 Le taux de la pulpe de cellulose dans la composition de caoutchouc est avantageusement compris dans un domaine allant de 1 à 25 pce, de préférence de 3 à 20 pce. En dessous de 1 pce, aucun effet n'est observé sur la résistance aux agressions mécaniques, tandis qu'au-dessus de 25 pce, la composition présente des propriétés limites trop faibles.
- 20 De manière préférée, les fibres sont revêtues d'une composition adhésive permettant d'améliorer leur adhésion à la composition de caoutchouc. Cette composition adhésive peut être une colle Résorcinol-formaldéhyde-latex classique, couramment abrégée colle RFL, ou bien encore une composition adhésive à base d'une résine phénol-aldéhyde et d'un latex, telle que décrite dans les documents WO 2013/017421, WO 2013/017422,
25 WO 2013/017423, WO 2015/007641 et WO 2015/007642. L'utilisation de compositions adhésives à base d'une résine phénol-aldéhyde et d'un latex est particulièrement avantageuse du fait de la non-émission de formaldéhyde.

- Des pulpes de cellulose utilisables dans le cadre de la présente invention sont
- 30 disponibles dans le commerce notamment la pulpe « Rhenogran WDP-70/SBR » de la société Lanxess.

II-3 Charge renforçante

La composition de caoutchouc selon l'invention comprend en outre une charge renforçante, connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication d'articles en caoutchouc.

5

La charge renforçante peut comprendre du noir de carbone, de la silice ou un de leurs mélanges. Avantageusement, la charge renforçante comprend majoritairement du noir de carbone.

- 10 Les noirs utilisables dans le cadre de la présente invention peuvent être tout noir conventionnellement utilisé dans les bandages pneumatiques ou-non pneumatiques ou leurs bandes de roulement (noirs dits de grade pneumatique). Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200, 300, ou les noirs de série 500, 600 ou 700 (grades ASTM), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, N550, N683, N772. Ces noirs de
15 carbone peuvent être utilisés à l'état isolé, tels que disponibles commercialement, ou sous tout autre forme, par exemple comme support de certains des additifs de caoutchouterie utilisés. Les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés à l'élastomère diénique, notamment isoprénique sous la forme d'un mélange-maître (ou
20 « masterbatch » en anglais) (voir par exemple demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600).

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

Avantageusement, la surface spécifique BET du noir de carbone est d'au moins 70m²/g, de préférence d'au moins 90 m²/g, de préférence encore entre 100 et 150 m²/g.

30

La surface spécifique BET des noirs de carbone est mesurée selon la norme ASTM D6556-10 [méthode multipoints (au minimum 5 points) – gaz : azote – domaine de pression relative P/P_0 : 0.1 à 0.3].

- 5 Avantageusement, le taux de noir de carbone dans la composition de caoutchouc selon l'invention est compris de 10 à 70 pce, de préférence de 11 à 65 pce, de préférence de 12 à 59 pce.

- 10 Si de la silice est utilisée dans la composition de caoutchouc selon l'invention, il peut s'agir de toute silice connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m²/g, de préférence de 30 à 400 m²/g.

- 15 La surface spécifique BET de la silice est déterminée par adsorption de gaz à l'aide de la méthode de Brunauer-Emmett-Teller décrite dans « The Journal of the American Chemical Society » (Vol. 60, page 309, février 1938), et plus précisément selon une méthode adaptée de la norme NF ISO 5794-1, annexe E de juin 2010 [méthode volumétrique multipoints (5 points) - gaz: azote – dégazage sous vide: une heure à 160°C - domaine de pression relative p/p_0 : 0,05 à 0,17].

20

Les valeurs de surface spécifique CTAB de la silice ont été déterminées selon la norme NF ISO 5794-1, annexe G de juin 2010. Le procédé est basé sur l'adsorption du CTAB (bromure de N-hexadécyl-N,N,N-triméthylammonium) sur la surface « externe » de la charge renforçante.

25

- Si de la silice est utilisée, elle présente avantageusement une surface spécifique BET inférieure à 200 m²/g et/ou une surface spécifique CTAB inférieure à 220 m²/g, de préférence une surface spécifique BET comprise dans un domaine allant de 125 à 200 m²/g et/ou une surface spécifique CTAB comprise dans un domaine allant de 140 à 170 m²/g.
- 30

A titre de silices utilisables dans le cadre de la présente invention, on citera par exemple les silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS") « Ultrasil 7000 » et « Ultrasil 7005 » de la société Evonik, les silices « Zeosil 1165MP, 1135MP et 1115MP » de la société Rhodia, la silice « Hi-Sil EZ150G » de la société PPG, les
5 silices « Zeopol 8715, 8745 et 8755 » de la Société Huber, les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/16837.

Pour coupler la silice renforçante à l'élastomère diénique, on peut utiliser de manière bien connue un agent de couplage (ou agent de liaison) au moins bifonctionnel destiné à
10 assurer une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la silice (surface de ses particules) et l'élastomère diénique (ci-après simplement dénommé « agent de couplage »). On utilise en particulier des organosilanes ou des polyorganosiloxanes au moins bifonctionnels. Par « bifonctionnel », on entend un composé possédant un premier groupe fonctionnel capable d'interagir avec la charge
15 inorganique et un second groupe fonctionnel capable d'interagir avec l'élastomère diénique. Par exemple, un tel composé bifonctionnel peut comprendre un premier groupe fonctionnel comprenant un atome de silicium, ledit premier groupe fonctionnel étant apte à interagir avec les groupes hydroxyles d'une charge inorganique et un second groupe fonctionnel comprenant un atome de soufre, ledit second groupe
20 fonctionnel étant apte à interagir avec l'élastomère diénique.

L'homme du métier peut trouver des exemples d'agent de couplage dans les documents suivants : WO 02/083782, WO 02/30939, WO 02/31041, WO 2007/061550, WO 2006/125532, WO 2006/125533, WO 2006/125534, US 6,849,754, WO 99/09036,
25 WO 2006/023815, WO 2007/098080, WO 2010/072685 et WO 2008/055986.

Toutefois, il est avantageux dans le cadre de la présente invention de ne pas utiliser d'agent de couplage. Ainsi, préférentiellement, lorsque de la silice est utilisée, la teneur en agent de couplage, dans la composition de caoutchouc selon l'invention, est
30 avantageusement inférieure à 6% en poids par rapport au poids de silice, de préférence inférieure à 2%, de préférence inférieure 1% en poids par rapport au poids de silice. De

préférence encore, lorsque de la silice est utilisée, la composition de caoutchouc selon l'invention ne comprend pas d'agent de couplage.

Par ailleurs, lorsque la composition de caoutchouc selon l'invention comprend de la silice, la composition comprend avantageusement un agent de recouvrement de la silice. Parmi les agents de recouvrement de la silice, on peut citer par exemple des hydroxysilanes ou des silanes hydrolysables tels que des hydroxysilanes (voir par exemple WO 2009/062733), des alkylalkoxysilanes, notamment des alkyltriéthoxysilanes comme par exemple le 1-octyl-tri-éthoxysilane, des polyols (par exemple diols ou triols), des polyéthers (par exemple des polyéthylène-glycols), des aminés primaires, secondaires ou tertiaires (par exemple des trialcanol-amines), une guanidine éventuellement substituée, notamment la diphénylguanidine, des polyorgano-siloxanes hydroxylés ou hydrolysables (par exemple des α,ω -dihydroxy-poly-organosilanes, notamment des α,ω -dihydroxy-polydiméthylsiloxanes) (voir par exemple EP 0 784 072), des acides gras comme par exemple l'acide stéarique. Lorsqu'un agent de recouvrement de la silice est utilisé, il est utilisé à un taux compris entre 0 et 5 pce. De préférence, l'agent de recouvrement de la silice est un polyéthylène glycol. Lorsque de la silice est utilisée, le taux d'agent de recouvrement de la silice, de préférence de polyéthylène glycol, dans la composition de caoutchouc selon l'invention est avantageusement compris dans un domaine allant de 1 à 6 pce, de préférence de 1,5 à 4 pce.

Que la composition comprenne de la silice ou non, le taux total de charge renforçante dans la composition de caoutchouc selon l'invention, est de préférence compris dans un domaine allant de 10 et 70 pce, de préférence entre 11 et 65 pce, de préférence entre 12 et 59 pce.

II-4 Système de réticulation

Le système de réticulation de la composition de caoutchouc selon l'invention peut être à base de soufre moléculaire et/ou de donneurs de soufre et/ou de peroxyde, bien connus de l'homme du métier.

Le système de réticulation est préférentiellement un système de vulcanisation à base de soufre (soufre moléculaire et/ou agent donneur de soufre).

Qu'il provienne du soufre moléculaire ou de l'agent donneur de soufre, le soufre, dans
5 la composition de caoutchouc selon l'invention, est utilisé à un taux préférentiel
compris entre 0,5 et 10 pce. Avantageusement, le taux de soufre, dans la composition de
caoutchouc selon l'invention, est compris entre 0,5 et 2 pce, de préférence entre 0,6 et
1,5 pce.

10 La composition de caoutchouc selon l'invention comprend avantageusement un
accélérateur de vulcanisation, qui est de préférence choisi dans le groupe constitué par
les accélérateurs du type thiazoles ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de types
sulfénamides, thiourées et de leurs mélanges. Avantageusement, l'accélérateur de
vulcanisation est choisi dans le groupe constitué par le disulfure de 2-
15 mercaptobenzothiazyle (MBTS), le N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (CBS),
le N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (DCBS), le N-ter-butyl-2-
benzothiazyle sulfénamide (TBBS), le N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide (TBSI),
le disulfure de morpholine, le N-morpholino-2-benzothiazyle sulfénamide (MBS), le
dibutylthiourée (DBTU), et de leurs mélanges. De manière particulièrement préférée,
20 l'accélérateur primaire de vulcanisation est le N-cyclohexyl-2-benzothiazyle
sulfénamide (CBS).

Le taux d'accélérateur de vulcanisation dans la composition de caoutchouc selon
l'invention, est préférentiellement compris dans un domaine allant de 0,2 à 10 pce, de
25 préférence de 0,5 et 2 pce, de préférence entre 0,5 et 1,5 pce, de préférence encore entre
0,5 et 1,4 pce.

De manière avantageuse, le ratio pondéral soufre ou donneur de soufre / accélérateur de
vulcanisation, dans la composition de caoutchouc selon l'invention, est compris dans un
30 domaine allant de 1,2 à 2,5 de préférence de 1,4 à 2.

II-5 Additifs possibles

La composition de caoutchouc selon l'invention peut comporter optionnellement également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères pour bandage pneumatique ou non-pneumatique, comme par exemple des plastifiants (tels que des huiles plastifiantes et/ou des résines plastifiantes), des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue, des résines renforçantes (telles que décrites par exemple dans la demande WO 02/10269).

II-6 Préparation des compositions de caoutchouc

Les compositions utilisables dans le cadre de la présente invention peuvent être fabriquées dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives bien connues de l'homme du métier :

- une première phase de travail ou malaxage thermomécanique (phase dite « non-productive »), qui peut être conduite en une seule étape thermomécanique au cours de laquelle on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel (par exemple de type 'Banbury'), tous les constituants nécessaires, notamment la matrice élastomérique, la charge renforçante, la pulpe de cellulose, les éventuels autres additifs divers, à l'exception du système de réticulation. L'incorporation de la charge éventuelle à l'élastomère peut être réalisée en une ou plusieurs fois en malaxant thermomécaniquement. Dans le cas où la charge est déjà incorporée en totalité ou en partie à l'élastomère sous la forme d'un mélange-maître (« masterbatch » en anglais) comme cela est décrit par exemple dans les demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600, c'est le mélange-maître qui est directement malaxé et le cas échéant on incorpore les autres élastomères ou charges présents dans la composition qui ne sont pas sous la forme de mélange-maître, ainsi que les éventuels autres additifs divers autres que le système de réticulation. La phase non-productive peut être réalisée à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 200°C, de préférence entre 130°C et 185°C, pendant une durée généralement comprise entre 2 et 10 minutes.
- une seconde phase de travail mécanique (phase dite « productive »), qui est réalisée dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres, après refroidissement du mélange obtenu au cours de la première phase non-productive jusqu'à une plus basse température, typiquement inférieure à 120°C, par exemple entre 40°C et 100°C. On

incorpore alors le système de réticulation, et le tout est alors mélangé pendant quelques minutes, par exemple entre 5 et 15 min.

De telles phases ont été décrites par exemple dans les demandes EP-A-0501227, EP-A-
5 0735088, EP-A-0810258, WO00/05300 ou WO00/05301.

La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandree par exemple sous la forme d'une feuille ou d'une plaque, notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée (ou co-extrudée avec une autre composition de caoutchouc) sous la
10 forme d'un semi-fini (ou profilé) de caoutchouc utilisable dans un bandage pneumatique ou non-pneumatique, une chenille en caoutchouc ou une bande transporteuse, par exemple comme bande de roulement de bandage pneumatique ou non-pneumatique ou comme flanc de bandage pneumatique. Ces produits peuvent ensuite être utilisés pour la fabrication de bandages pneumatiques ou non-pneumatiques, de chenilles en caoutchouc
15 ou de bandes transporteuses, selon les techniques connues de l'homme du métier.

La composition peut être soit à l'état cru (avant réticulation ou vulcanisation), soit à l'état cuit (après réticulation ou vulcanisation).

20 La réticulation de la composition peut être conduite de manière connue de l'homme du métier, par exemple à une température comprise entre 130°C et 200°C, sous pression.

II-7 Article en caoutchouc

La présente invention a également pour objet un article de caoutchouc comprenant une
25 composition selon l'invention.

Compte tenu du compromis de performances amélioré dans le cadre de la présente invention, l'article de caoutchouc est avantageusement choisi dans le groupe constitué par les bandages pneumatiques de véhicules hors la route, les bandages non
30 pneumatiques de véhicules hors la route, les chenilles et les bandes transporteuses.

Plus particulièrement, l'invention a également pour objet un bandage pneumatique ou non pneumatique pour véhicule hors la route pourvu d'une bande de roulement comprenant une composition selon l'invention.

- 5 La bande de roulement présente une surface de roulement pourvue d'une sculpture formée par une pluralité de rainures délimitant des éléments en relief (blocs, nervures) de façon à générer des arêtes de matière ainsi que des creux. Ces rainures représentent un volume de creux qui, rapporté au volume total de la bande de roulement (incluant à la fois le volume d'éléments en relief et celui de toutes les rainures) s'exprime par un
- 10 pourcentage désigné dans la présente par "taux de creux volumique". Un taux de creux volumique égal à zéro indique une bande de roulement sans rainure ni creux.

- La présente invention est particulièrement bien adaptée aux bandes de roulement de bandages destinés à équiper des véhicules de génie civil, agricoles et poids-lourds, plus
- 15 particulièrement des véhicules de génie civil dont les bandages sont soumis à des contraintes bien spécifiques, notamment les sols caillouteux sur lesquels ils roulent. Ainsi, avantageusement, le bandage pneumatique ou non pneumatique pourvu d'une bande de roulement comprenant une composition selon l'invention est un bandage de véhicule de génie civil, agricole ou poids lourds, de préférence de génie civil. Ces
- 20 bandages sont pourvus de bandes de roulement qui présentent, par rapport aux épaisseurs des bandes de roulement des pneumatiques pour véhicules légers, en particulier pour véhicules tourisme ou camionnette, de grandes épaisseurs de matériau caoutchoutique. Typiquement la partie usante de la bande de roulement d'un bandage pour poids lourd présente une épaisseur d'au moins 15 mm, celle d'un véhicule génie
- 25 civil d'au moins 30 mm, voire jusqu'à 120 mm. Ainsi, la bande de roulement du bandage selon l'invention présente avantageusement une ou plusieurs rainures dont la profondeur moyenne va de 15 à 120 mm, de préférence 65 à 120 mm.

- Les bandages pneumatiques selon l'invention peuvent avoir un diamètre allant de 20 à
- 30 63 pouces, de préférence de 35 à 63 pouces.

Par ailleurs, le taux moyen de creux volumique sur l'ensemble de la bande de roulement du bandage selon l'invention peut être compris dans un domaine allant de 5 à 40 %, de préférence de 5 à 25 %.

- 5 L'invention a également pour objet une chenille comprenant au moins un élément en caoutchouc comprenant une composition selon l'invention, l'au moins un élément en caoutchouc étant de préférence une courroie sans fin en caoutchouc ou une pluralité de patins en caoutchouc. Elle a également pour objet une bande transporteuse en caoutchouc comprenant une composition selon l'invention.

10

L'invention concerne les bandages et produits semi-finis pour pneumatiques précédemment décrits, les articles en caoutchouc, tant à l'état cru (c'est-à-dire, avant cuisson) qu'à l'état cuit (c'est-à-dire, après réticulation ou vulcanisation).

15

III- MODES DE REALISATION PREFERES

Au vu de ce qui précède, les réalisations préférées de l'invention sont décrites ci-dessous :

- Composition de caoutchouc à base d'au moins une matrice élastomère comprenant
20 majoritairement au moins un élastomère isoprénique, une charge renforçante, de la pulpe de cellulose, et un système de réticulation, dans laquelle la pulpe de cellulose présente une longueur comprise dans un domaine allant de 1,1 à 4,9 mm.

2. Composition selon la réalisation 1, dans laquelle la composition comprend de 70 à 100 pce, de préférence de 90 à 100 pce, d'élastomère isoprénique.

- 25 3. Composition selon la réalisation 1 ou 2, dans laquelle l'au moins un élastomère isoprénique est choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse et leurs mélanges, de préférence l'élastomère isoprénique est un caoutchouc naturel.

4. Composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle la
30 pulpe de cellulose présente une longueur comprise dans un domaine allant de 1,1 à 3,9 mm, de préférence de 1,2 à 2,9 mm.

5. Composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle la pulpe de cellulose présente un diamètre moyen compris dans un domaine allant de 1 à 40 μm , de préférence 3 à 25 μm , de préférence de 5 à 15 μm .
6. Composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle la pulpe de cellulose présente un rapport longueur sur diamètre moyen compris dans un domaine allant de 12 à 4 000, de préférence de 40 à 1 300 de préférence encore de 70 à 600.
7. Composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle le taux de la pulpe de cellulose dans la composition est compris dans un domaine allant de 1 à 25 pce, de préférence de 3 à 20 pce.
8. Composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle la pulpe de cellulose est revêtue d'une composition adhésive.
9. Composition selon la réalisation 8, dans laquelle la composition adhésive est une colle Résorcinol-Formaldéhyde-Latex dite RFL, ou une composition adhésive à base d'une résine phénol-aldéhyde et d'un latex.
10. Composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle la charge renforçante comprend du noir de carbone, de la silice ou un de leurs mélanges.
11. Composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle la charge renforçante comprend majoritairement du noir de carbone.
12. Composition selon la réalisation 10 ou 11, dans laquelle le noir de carbone présente une surface spécifique BET d'au moins 90 m^2/g , plus préférentiellement entre 100 et 150 m^2/g .
13. Composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle le taux total de charge renforçante, dans la composition, est compris entre 10 et 70 pce, de préférence entre 12 et 59 pce.
14. Article de caoutchouc comprenant une composition selon l'une quelconque des réalisations 1 à 13, ledit article de caoutchouc étant choisi dans le groupe constitué par les bandages pneumatiques hors la route, les bandages non pneumatiques hors la route, les chenilles et les bandes transporteuses.
15. Bandage pneumatique ou non pneumatique de véhicule hors la route, comprenant une composition selon l'une quelconque des réalisations 1 à 13, ledit bandage étant un

bandage pneumatique, de préférence pour véhicule de génie civil ou véhicule agricole, de préférence pour véhicule de génie civil.

16. Bandage selon la réalisation 15, dont la bande de roulement présente une ou plusieurs rainures dont la profondeur moyenne est comprise dans un domaine allant de
5 30 à 120 mm, de préférence de 45 à 75 mm.

17. Bandage selon la réalisation 15 ou 16, présentant un taux moyen de creux volumique sur l'ensemble de la bande de roulement compris dans un domaine allant de 5 % à 40 %, de préférence de 5 % à 25 %.

18. Bandage selon l'une quelconque des réalisations 15 à 17, présentant un diamètre
10 compris dans un domaine allant de 20 à 63 pouces, de préférence de 35 à 63 pouces.

19. Chenille comprenant au moins un élément en caoutchouc comprenant une composition telle que définie à l'une quelconque des réalisations 1 à 13.

20. Chenille selon la réalisation 19, dans laquelle l'au moins un élément en caoutchouc est une courroie sans fin en caoutchouc ou une pluralité de patins en caoutchouc.

15 21. Bande transporteuse en caoutchouc comprenant une composition telle que définie à l'une quelconque des réalisations 1 à 13.

IV- EXEMPLES

IV-1 Mesures et tests utilisés

20 Essais de traction

Ces essais permettent de déterminer les contraintes d'élasticité et les propriétés à la rupture. Sauf indication différente, ils sont effectués conformément à la norme française NF T 46-002 de septembre 1988. On mesure en seconde élongation (i.e. après un cycle d'accommodation) les modules sécants dits "nominaux" (ou contraintes apparentes, en
25 MPa) à 10% d'allongement (noté "MSA10"). Toutes ces mesures de traction sont effectuées dans les conditions normales de température ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) et d'hygrométrie ($50 \pm 5\%$ d'humidité relative), selon la norme française NF T 40-101 (décembre 1979). On mesure également les contraintes à la rupture (en MPa) et les allongements à la rupture (en %), à une température de 23°C .

30

Afin de déterminer l'anisotropie de la composition, on a mesuré les modules sécants dans le sens du calandrage (Sens C) d'une part et dans le sens perpendiculaire au

calandrage (Sens P) d'autre part. Le critère d'anisotropie est défini comme étant le rapport MSA10 (Sens C) / MSA10 (Sens P). Plus ce rapport est proche de 1, plus la rigidité du mélange est homogène. Au contraire, plus ce rapport s'éloigne de 1, moins la rigidité est homogène. Par exemple, un rapport de 5 signifie que la rigidité dans le sens
5 du calandrage est cinq fois supérieure à la rigidité dans le sens perpendiculaire au calandrage.

Propriétés dynamiques

Les propriétés dynamiques G^* et $\text{Max tan}(\delta)$ sont mesurées sur un viscoanalyseur
10 (Metravib VA4000), selon la norme ASTM D5992-96. On enregistre la réponse d'un échantillon de composition vulcanisée (éprouvette cylindrique de 2 mm d'épaisseur et de 79 mm² de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10Hz, dans les conditions normales de température (23°C) selon la norme ASTM D 1349-09 ou à 60°C. On effectue un balayage en amplitude de
15 déformation de 0,1% à 50% (cycle aller), puis de 50% à 0,1% (cycle retour). Sur le cycle retour, on enregistre la valeur du facteur de perte, noté $\text{tan}(\delta)_{\text{max}}$.

Les résultats de performance hystérétique ($\text{tan}(\delta)_{\text{max}}$ à 60°C) sont exprimés en pourcentage base 100 par rapport à la composition témoin T1. Un résultat supérieur à
20 100 indique une amélioration de la performance hystérétique, soit une diminution de l'hystérèse.

Test chenille

Ce test est représentatif de la résistance aux agressions. Il consiste à faire rouler une
25 chenille métallique montée sur un bandage pneumatique monté sur roue et véhicule, et gonflé, sur laquelle sont fixés des patins en caoutchouc de composition donnée, sur une piste remplie de cailloux pendant un certain temps. A la fin du roulage on démonte les patins et on compte le nombre de coupures visibles à l'œil nu en surface. Plus le nombre est faible, meilleure est la performance de résistance aux agressions.

30

Pour réaliser ce test, on a fabriqué des patins de différentes compositions (voir Tableau 1 ci-dessous) selon le procédé décrit au point IV-2 ci-dessous. Pour obtenir un patin, on

a calandré la composition non-réticulée obtenue au point IV-2 à une épaisseur de 5,5 mm, découpé des plaques (2 de 260x120 mm, 2 de 250x100 mm et 2 de 235x90 mm) que l'on a ensuite empilées de manière pyramidale. Ce bloc de 6 plaques a ensuite été inséré dans un moule de forme pyramidale à base rectangulaire de 260x120 mm et à
5 sommet plat de 235x90 mm de surface, et cuit à une température de 120°C pendant 300 minutes à une pression de 180 bars, permettant ainsi la réticulation de la composition.

Les patins ont ensuite été montés sur deux chenilles métalliques X-TRACK10 de la société Caterpillar, qui ont elles-mêmes été montées sur deux pneumatiques
10 MICHELIN XMINE D2 12.00R24 du train arrière d'un camion SCANIA R410. Les pneumatiques ont été retaillés pour supporter les chenilles. Les pneumatiques étaient gonflés à une pression de 7 bars et portaient une charge de 4 250 kg par pneumatique.

Le camion a roulé sur une piste sans pente recouverte de cailloux porphyre de taille
15 30/60 obtenus auprès de SONVOLES Murcia, Espagne, pendant 5 heures à une vitesse de 5 km/h. La densité de cailloux sur la piste était d'environ 1000 à 1500 cailloux au mètre carré.

A la fin du test, les coupures visibles à la surface des patins ont été comptées. Le
20 résultat a été moyenné sur la base de 6 patins. Les résultats de performance aux agressions sont exprimés en pourcentage base 100 par rapport à la composition témoin T1. Un résultat supérieur à 100 indique une amélioration de la résistance aux agressions.

IV-2 Préparation des compositions

25 Dans les exemples qui suivent, les compositions caoutchouteuses ont été réalisées comme décrit au point II.6 ci-dessus. En particulier, la phase « non-productive » a été réalisée dans un mélangeur de 0,4 litres pendant 3,5 minutes, pour une vitesse moyenne de palettes de 50 tours par minute jusqu'à atteindre une température maximale de tombée de 160°C. La phase « productive » a été réalisée dans un outil à cylindre à 23°C
30 pendant 5 minutes.

La réticulation de la composition a été conduite à une température comprise entre 130°C et 200°C, sous pression.

IV-3 Essais de compositions de caoutchouc

- 5 Les exemples présentés ci-dessous ont pour objet de comparer le compromis de performances entre la résistance aux agressions mécaniques et l'hystérèse d'une composition conforme à la présente invention (C1) avec deux compositions témoin (T1 et T2), ainsi que le critère d'anisotropie engendré par la présence de pulpe dans la composition.

10

Le Tableau 1 présente les compositions testées (en pce, sauf indication contraire), ainsi que les résultats obtenus.

[Tableau 1]

	T1	T2	C1
Caoutchouc naturel	100	87,4	95,8
N115(1)	40	40	40
Silice(2)	15	15	15
TMQ(3)	1	1	1
Cire anti-ozone(4)	1	1	1
Antioxydant(5)	1,5	1,5	1,5
PEG(6)	2,5	2,5	2,5
Acide stéarique(7)	1	1	1
ZnO(8)	2,5	2,5	2,5
Pulpe d'aramide(9)	-	5% vol	
Pulpe de Cellulose(10)	-		5% vol
CBS(11)	1	1	1
Soufre	1,5	1,5	1,5
Critère d'anisotropie MSA10 (C) / MSA10 (P)	1	5,7	1,75
Tan(δ)max à 60°C	100	77	100

Résistance aux agressions	100	95	120
---------------------------	-----	----	-----

- (1) Noir de carbone de grade N115 selon la norme ASTM D-1765
- (2) Silice « Zeosil 1165MP » de la société Solvay
- (3) 2,2,4-triméthyl-1,2-dihydroquinoline « Pilnox TMQ » de la société Nocil
- (4) « VARAZON 4959 » de la société Sasol Wax
- 5 (5) N-1,3-diméthylbutyl-N-phénylparaphénylènediamine « Santoflex 6-PPD » de la société Flexsys
- (6) Polyéthylène glycol « CARBOWAX8000 » de la société DOW CORNING
- (7) Acide stéarique « Pristerene 4931 » de la société Uniqema
- (8) Oxyde de zinc de grade industriel de la société Umicore
- (9) Pulpe d'aramide supportée à 70% en poids dans du caoutchouc naturel « Rhenogran P91-40/NR » de
- 10 la société Rhein Chemie – Lanxess, Longueur : 1,5 mm, Diamètre 10 μm (5% volumique = 21 pce dont 8,4 pce de pulpe d'aramide et 12,6 pce de caoutchouc naturel)
- (10) Pulpe de cellulose supportée à 70% en poids dans du copolymère butadiène-styrène « Rhenogran WPD-70/SBR » de la société Rhein Chemie – Lanxess, Longueur : 1,5 mm, Diamètre 10 μm (5% volumique = 14 pce dont 9,8 pce de pulpe de cellulose et 4,2 pce de copolymère butadiène-styrène)
- 15 (11) N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide « Santocure CBS » de la société Flexsys

Les résultats présentés dans le Tableau 1 ci-dessus montrent tout d'abord que la présence de pulpe de cellulose conformément à l'invention permet d'améliorer la résistance aux agressions mécaniques sans pénaliser l'hystérèse. Par ailleurs, il a été

20 observé que la composition conforme à l'invention contenant de la pulpe de cellulose présente une anisotropie proche de 1 et par conséquent une rigidité homogène par rapport à une composition comprenant de la pulpe d'aramide.

REVENDICATIONS

1. Composition de caoutchouc à base d'au moins :
 - une matrice élastomère comprenant majoritairement au moins un élastomère isoprénique,
 - une charge renforçante,
 - de la pulpe de cellulose, et
 - un système de réticulation,dans laquelle la pulpe de cellulose présente une longueur comprise dans un domaine allant de 1,1 à 4,9 mm.
2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle la composition comprend de 70 à 100 pce, de préférence de 90 à 100 pce, d'élastomère isoprénique.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle l'au moins un élastomère isoprénique est choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse et leurs mélanges, de préférence l'élastomère isoprénique est un caoutchouc naturel.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la pulpe de cellulose présente une longueur comprise dans un domaine allant de 1,1 à 3,9 mm, de préférence de 1,2 à 2,9 mm.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la pulpe de cellulose présente un diamètre moyen compris dans un domaine allant de 1 à 40 μm , de préférence 3 à 25 μm , de préférence de 5 à 15 μm .
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le taux de la pulpe de cellulose dans la composition est compris dans un domaine allant de 1 à 25 pce, de préférence de 3 à 20 pce.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la pulpe de cellulose est revêtue d'une composition adhésive, la composition adhésive étant une colle Résorcinol-Formaldéhyde-Latex dite RFL, ou une composition adhésive à base d'une résine phénol-aldéhyde et d'un latex.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la charge renforçante comprend du noir de carbone, de la silice ou un de leurs mélanges.
9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la charge renforçante comprend majoritairement du noir de carbone.
10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le taux total de charge renforçante, dans la composition, est compris entre 10 et 70 pce, de préférence entre 12 et 59 pce.
11. Article de caoutchouc comprenant une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, ledit article de caoutchouc étant choisi dans le groupe constitué par les bandages pneumatiques hors la route, les bandages non pneumatiques hors la route, les chenilles et les bandes transporteuses.
12. Bandage pneumatique ou non pneumatique de véhicule hors la route, comprenant une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, ledit bandage étant un bandage pneumatique, de préférence pour véhicule de génie civil ou véhicule agricole, de préférence pour véhicule de génie civil.
13. Chenille comprenant au moins un élément en caoutchouc comprenant une composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 10.
14. Chenille selon la revendication 13, dans laquelle l'au moins un élément en caoutchouc est une courroie sans fin en caoutchouc ou une pluralité de patins en caoutchouc.
15. Bande transporteuse en caoutchouc comprenant une composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 10.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2021/052201**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****B60C 1/00**(2006.01)i; **C08L 7/00**(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B60C; C08L

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5852079 A (LORETH WOLFGANG [DE]) 22 December 1998 (1998-12-22) column 1 column 4; example according to the invention column 2, line 3 - line 5	1-15
X	EP 3299411 A1 (SUMITOMO RUBBER IND [JP]) 28 March 2018 (2018-03-28) paragraph [0001] paragraph [0012] - paragraph [0014] paragraph [0022] - paragraph [0023] paragraph [0053] paragraph [0056] paragraph [0119] examples 1-13; tables 1-1 paragraph [0154]	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 March 2022

Date of mailing of the international search report

23 March 2022

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Laïb, Samia

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2021/052201

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 20100035236 A (HANKOOK TIRE CO LTD [KR]) 05 April 2010 (2010-04-05) paragraph [0001] paragraph [0032] - paragraph [0044] comparative example 2; table 1 paragraph [0038] paragraph [0041]	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2021/052201

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	5852079	A	22 December 1998	DE	19610375	A1	18 September 1997
				EP	0795582	A1	17 September 1997
				JP	H10176082	A	30 June 1998
				US	5852079	A	22 December 1998
EP	3299411	A1	28 March 2018	CN	107614590	A	19 January 2018
				EP	3299411	A1	28 March 2018
				US	2018134079	A1	17 May 2018
				WO	2016199555	A1	15 December 2016
KR	20100035236	A	05 April 2010	NONE			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2021/052201

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B60C1/00 C08L7/00 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B60C C08L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 852 079 A (LORETH WOLFGANG [DE]) 22 décembre 1998 (1998-12-22) colonne 1 colonne 4; exemple selon l'invention colonne 2, ligne 3 - ligne 5 -----	1-15
X	EP 3 299 411 A1 (SUMITOMO RUBBER IND [JP]) 28 mars 2018 (2018-03-28) alinéa [0001] alinéa [0012] - alinéa [0014] alinéa [0022] - alinéa [0023] alinéa [0053] alinéa [0056] alinéa [0119] exemples 1-13; tableaux 1-1 alinéa [0154] ----- -/--	1-15
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 11 mars 2022		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 23/03/2022
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Laïb, Samia

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	KR 2010 0035236 A (HANKOOK TIRE CO LTD [KR]) 5 avril 2010 (2010-04-05) alinéa [0001] alinéa [0032] - alinéa [0044] exemple comparatif 2; tableau 1 alinéa [0038] alinéa [0041] -----	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2021/052201

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5852079	A	22-12-1998	DE 19610375 A1	18-09-1997
			EP 0795582 A1	17-09-1997
			JP H10176082 A	30-06-1998
			US 5852079 A	22-12-1998
EP 3299411	A1	28-03-2018	CN 107614590 A	19-01-2018
			EP 3299411 A1	28-03-2018
			US 2018134079 A1	17-05-2018
			WO 2016199555 A1	15-12-2016
KR 20100035236	A	05-04-2010	AUCUN	