

⑫ **BREVET D'INVENTION** **B1**

⑤④ Composition élastomère et articles comprenant la composition.

②② Date de dépôt : 18.07.22.

③③ Priorité :

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *UPM-Kymmene Corporation Société
de droit finlandais — FI.*

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 19.01.24 Bulletin 24/03.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 30.05.25 Bulletin 25/22.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : Diehl Florian et Gall Barbara.

⑦③ Titulaire(s) : UPM-Kymmene Corporation Société de
droit finlandais.

⑦④ Mandataire(s) : DEJADE & BISET.



Description

Titre de l'invention : Composition élastomère et articles comprenant la composition

- [0001] La présente invention concerne une composition comprenant un polymère élastomère et de la lignine traitée hydrothermiquement, des articles la comprenant et l'utilisation de la composition dans une barrière contre les gaz.
- [0002] Contexte
- [0003] Le noir de carbone est largement utilisé comme charge pour les articles en caoutchouc, tels que les pneus. Or, le noir de carbone est généralement produit à partir de matières fossiles et n'est donc pas un matériau durable. Pour produire des articles en caoutchouc sur une base plus durable et plus respectueuse de l'environnement, de nombreuses tentatives de remplacement du noir de carbone par des matières renouvelables telles que la lignine ont été effectuées. Toutefois, jusqu'à aujourd'hui, ces tentatives n'ont pas conduit à des compositions de caoutchouc satisfaisantes et les produits correspondants n'ont pas été commercialisés à grande échelle.
- [0004] Le document WO 2016/185351 divulgue un composé pour un produit anti-crevaison comprenant de la lignine kraft. D'autres utilisations de lignine dans des mélanges de caoutchouc sont divulguées dans le document WO 2020/140155 et dans *Aini et al., Front. Mater. 6 (2020) 329*.
- [0005] Le document EP 3243877 divulgue un pneumatique comprenant de la lignine carbonisée hydrothermiquement. La lignine traitée hydrothermiquement (également sous le nom de lignine HTC) est dérivée de lignine par conversion thermochimique en la présence d'eau (voir par exemple, *Correa et al., Materials 11 (2018) 1568*). La lignine HTC du document EP 3243877 présente une surface spécifique inférieure à 150 m²/g. Il est indiqué que la lignine HTC peut être utilisée dans une quantité de 75 % en poids de la composition de caoutchouc totale. Pour des échantillons hors bandes de roulement contenant 46 phr (parties pour 100 parties de caoutchouc), le document EP 3243877 suggère que la tanδ de la composition de caoutchouc contenant de la lignine HTC est inférieure à celle d'une composition de caoutchouc contenant du noir de carbone. D'autres avantages sont revendiqués eu égard à la résistance à la traction. Il n'est pas fait mention de la perméabilité à l'air et aux gaz.
- [0006] Le document WO 2020/202125 divulgue un revêtement interne comprenant de la lignine HTC en remplacement partiel du noir de carbone. Le document WO 2020/202125 suggère l'utilisation de 15-45 phr de lignine HTC, ayant de préférence une surface spécifique de 30-55 m²/g, D₅₀ de 1-4μm et D₉₀ de 5-8μm. Par rapport au noir de carbone et à une combinaison de noir de carbone et de lignine kraft

(voir le document WO 2016/185351 ci-dessus), un mélange de caoutchouc contenant du noir de carbone et 30 phr de lignine HTC s'avère présenter une meilleure imperméabilité à l'oxygène sans changement du M300 %.

[0007] Le document EP A 3974470 divulgue des compositions comprenant du caoutchouc halobutyle et 50 à 90 phr de certaines charges de lignine HTC ayant une surface spécifique STSA de 10 à 50 m²/g. L'utilisation de ces charges réduit la perméabilité aux gaz de 15 % ou moins par rapport au noir de carbone.

Résumé de l'invention

[0008] La présente invention fournit une composition présentant une perméabilité aux gaz réduite et d'autres propriétés avantageuses. La composition selon l'invention est particulièrement avantageuse lorsqu'elle est utilisée dans une barrière contre les gaz ou dans des articles nécessitant des propriétés de barrière aux gaz tels que tuyaux, membranes, articles creux et pneus. La composition est particulièrement utile pour une utilisation dans des revêtements internes pour pneumatiques ou en tant que tels.

[0009] La composition selon la présente invention comprend un polymère élastomère et de la lignine HTC. La lignine HTC est présente dans une quantité de 50 phr (parties pour 100 parties du polymère) ou plus. De préférence, la lignine HTC a une taille de particule D₉₀ telle que déterminée par la norme ISO 13320 de 5 µm ou plus et une surface spécifique de 40 m²/g ou moins telle que déterminée par la norme ASTM D 6556-14.

[0010] On a découvert de manière étonnante que la composition selon la présente invention peut améliorer de manière significative plusieurs propriétés de l'élastomère contenant la composition, y compris la perméabilité aux gaz.

[0011] Selon diverses réalisations, la composition présente les caractéristiques suivantes, le cas échéant combinées :

[0012] - le polymère élastomère est un caoutchouc halobutyle ;

[0013] - la lignine HTC est présente dans une quantité de 60 à 100 phr, de préférence de 90 phr ou plus ;

[0014] - la lignine HTC a une surface STSA telle que déterminée par la norme ASTM D 6556-14 inférieure à 30, de préférence inférieure à 25, plus préférablement inférieure à 20, encore plus préférablement inférieure à 15 et de manière préférée entre toutes, inférieure à 10 m²/g ou moins ;

[0015] - la lignine HTC est présente dans une quantité de 90 phr ou plus et a une surface spécifique de 10 m²/g ou moins ;

[0016] - la D₉₀ est de 15 µm ou plus.

[0017] Il est proposé un article comprenant la composition telle que présentée ci-dessus. Selon diverses réalisations, l'article est un pneu, un produit anti-crevaisson ou un re-

vêtement interne.

- [0018] Il est proposé l'utilisation d'une composition telle que ci-dessus dans une barrière contre les gaz.

Description détaillée

- [0019] Le polymère de la présente invention est un élastomère incluant des caoutchoucs et des mélanges et composites de caoutchoucs polymères.
- [0020] La composition de l'invention peut comprendre nombreux types d'élastomères, tels que polymères styrène-butadiène et polymères séquencés, polyisoprène, caoutchoucs naturels, polybutadiène, caoutchouc éthylène propylène, élastomères de silicone, fluoro-élastomères, élastomères de polyuréthane et caoutchoucs nitrile. Le styrène butadiène (SBR) et le butadiène (BR) sont les polymères de caoutchouc les plus communs dans l'industrie du pneu. La composition de l'invention peut comprendre un ou plusieurs élastomères.
- [0021] L'élastomère de la présente invention peut être n'importe quel élastomère incluant du caoutchouc naturel et synthétique. Le caoutchouc tel qu'utilisé ici est un polymère diène ou un copolymère contenant du diène dérivé de butadiène, isobutylène et isoprène. Les copolymères d'isobutylène et d'isoprène (également connus sous le nom de caoutchouc butyle) sont particulièrement préférés, tout comme les caoutchoucs halogénés correspondants également connus sous le nom de caoutchoucs halobutyle.
- [0022] Le caoutchouc butyle est un copolymère synthétique d'isobutylène (d'ordinaire 98-99 % en poids) et d'isoprène (d'ordinaire 1-2 % en poids). Il est caractérisé par son très faible taux d'insaturation et présente des propriétés chimiques et physiques distinctes. Le caoutchouc butyle présente une faible perméabilité aux gaz et une résistance chimique élevée.
- [0023] Le caoutchouc butyle est d'ordinaire produit par la copolymérisation cationique d'isobutylène avec de l'isoprène en la présence d'un catalyseur de Friedel-Crafts à basse température, par exemple autour de -100 °C ou -90 °C. Le caoutchouc butyle halogéné peut ensuite être produit, par exemple, en faisant réagir une solution de caoutchouc butyle dans de l'hexane avec du brome ou chlore élémentaire.
- [0024] Le caoutchouc butyle halogéné peut être obtenu en halogénant les caoutchoucs butyles pendant ou après polymérisation. Les caoutchoucs chloro- et bromo-butyles présentent une compatibilité améliorée avec d'autres polymères et des vitesses de durcissement plus élevées que le caoutchouc butyle. Les liaisons C-Br ou C-Cl allyliques facilitent la vulcanisation et permettent une chimie de durcissement qui est fondamentalement différente d'autres élastomères qui reposent sur la réactivité de liaisons C-H allyliques. Les caoutchoucs halobutyle peuvent, par exemple, être durcis par du ZnO seul, produisant des vulcanisats en l'absence de soufre. Cette chimie de durcissement

distincte peut par exemple faciliter la co-vulcanisation avec d'autres caoutchoucs, tels qu'un caoutchouc naturel (NR) ou un caoutchouc styrène-butadiène.

- [0025] Les caoutchoucs butyle halogénés destinés à être utilisés dans les présentes formulations peuvent comprendre des copolymères d'isobutylène (par exemple, 95-99,5 % en poids, ou de préférence 98-99 % en poids) et d'isoprène (par exemple, 0,5-5 % en poids, 0,3-6 % en poids ou 1-2 % en poids, sur la base du poids total de monomères). Le caoutchouc chlorobutyle peut par exemple contenir du chlore dans une quantité d'environ 0,1 à environ 6 % en poids, ou d'environ 0,8 à environ 15 % en poids (sur la base du poids du polymère). Le caoutchouc bromobutyle peut, par exemple, contenir du brome dans une quantité d'environ 0,1 à environ 15 % en poids ou d'environ 1 à environ 6 % en poids (sur la base du poids du polymère). Dans les caoutchoucs butyle halogénés, la teneur en halogène est limitée par la teneur en isoprène, et limitée en outre par le fait que seule une partie des doubles liaisons est halogénée. Dans un caoutchouc halobutyle type, 60 % des doubles liaisons peuvent présenter un substituant halogène allylique.
- [0026] Dans un mode de réalisation préféré, le mélange de caoutchoucs comprend du caoutchouc halobutyle, qui peut contenir au moins un autre caoutchouc diène. Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, le mélange de caoutchoucs comprend de 31 à 100 phr d'au moins un caoutchouc halobutyle et de 0 à 69 phr d'au moins un autre caoutchouc diène. Dans le cas de revêtements internes, un polymère dérivé d'isobutène et de para-bromo méthylstyrène est préféré. Dans de tels polymères, des concentrations de bromométhyl-styrène élevées (par exemple, 40 à 60 % en moles, en particulier 50 % en moles) sont particulièrement préférées. Un polymère du commerce de ce type est Exxpro™ 3563 de Exxon Mobile.
- [0027] L'autre caoutchouc diène peut être choisi dans le groupe constitué de caoutchouc naturel, caoutchouc butyle, caoutchouc polybutadiène, copolymère de styrène-butadiène, polyisoprène synthétique, polyisoprène naturel, copolymère de styrène-isoprène, terpolymère de styrène-isoprène-butadiène, caoutchouc styrène-butadiène polymérisé en solution et caoutchouc styrène-butadiène polymérisé en émulsion et/ou caoutchouc éthylène-propylène-diène.
- [0028] Les composants caoutchouc peuvent être fonctionnalisés. Cette fonctionnalisation utilise des groupes hydroxy et/ou des groupes époxy et/ou des groupes siloxane et/ou des groupes amino et/ou des groupes phtalocyanine et/ou des groupes aminosiloxane et/ou des groupes carboxy et/ou d'autres systèmes de fonctionnalisation qui peuvent entrer en liaison chimique avec les charges de couleur pâle utilisées.
- [0029] Les charges sont utilisées pour améliorer les propriétés mécaniques d'élastomères et d'élastomères et caoutchoucs vulcanisés ou réticulés. Des exemples types sont le noir de carbone et la silice. Dans les industries de fabrication de pneus et du caoutchouc, le

noir de carbone et la silice sont largement utilisés comme charges. Environ 93 % du noir de carbone est utilisé dans la formulation du caoutchouc et il est souvent classé en deux catégories principales : articles en caoutchouc mécaniques (à savoir tuyaux et courroies automobiles) et pneus.

- [0030] La charge de la présente invention comprend de la lignine carbonisée hydrothermiquement, également connue sous le nom de lignine HTC. La lignine est la seconde ressource naturelle la plus importante. C'est un polymère aromatique qui maintient la cellulose et l'hémicellulose ensemble dans les plantes, elle renforce les parois cellulaires et protège les plantes contre les parasites et les maladies. La structure complexe de la lignine amorphe est formée par l'attachement de différents groupes fonctionnels tels que les groupes méthoxyle, phénolique, hydroxyle et carbonyle. Une énorme quantité de sous-produit de lignine est produite par les industries du papier et de la pâte à papier, et environ 98 % de celle-ci est généralement brûlée pour générer de l'énergie ou juste mise au rebut dans une décharge.
- [0031] La carbonisation hydrothermale est un processus thermochimique selon lequel la biomasse est traitée sous pression et en la présence d'eau chaude et/ou de vapeur. Par opposition à la pyrolyse, la biomasse se décompose incomplètement pendant la HTC et les produits sont un matériau riche en carbone solide, une phase gazeuse principalement composée de CO₂, d'eau et de composés hydrosolubles.
- [0032] La lignine HTC peut être préparée à partir de n'importe quel type de lignine contenant une matière première telle que des déchets contenant de la lignine ainsi que de la lignine sous forme solide ou dissoute et des mélanges de ceux-ci. Une teneur en lignine élevée de 60 % en poids ou plus, de préférence de 80 % en poids ou plus ou mieux encore, de 90 % en poids dans la matière première est préférée.
- [0033] Les matières premières contenant de la lignine préférées sont la liqueur noire issue de la digestion de la biomasse ligneuse ou de solides préparés à partir de celle-ci, les solides issus de l'hydrolyse enzymatique de la biomasse ligneuse, la liqueur noire issue de la digestion de la biomasse ligneuse avec des sulfites (lignosulfonates) ou les solides ou liquides préparés à partir de la digestion de biomasse ligneuse avec des solvants (par exemple, lignine organosolv). Dans un mode de réalisation préféré de la présente invention, la lignine est dérivée en tant que courant latéral dans l'hydrolyse enzymatique d'une charge d'alimentation lignocellulosique. Cette matière première préférée est également connue sous le nom de lignine EH.
- [0034] La biomasse contenant de la lignine peut être choisie dans un groupe constitué de lignine kraft, lignine de vapocraquage, lignine de bioraffinerie, lignine de séparation supercritique, lignine d'hydrolyse, de lignine à précipitation flash, lignine provenant de la biomasse, lignine issue de processus de réduction en pâte alcalin, lignine issue d'un processus à la soude, lignine issue d'une réduction en pâte organosolv, lignine issue

d'un processus alcalin, lignine issue d'un processus d'hydrolyse enzymatique et de toute combinaison de celles-ci. Dans un mode de réalisation, la lignine est de la lignine à base de bois. La lignine peut provenir de bois tendre, de bois dur, de plantes annuelles ou de toute combinaison de ceux-ci.

- [0035] La « lignine kraft » est de la lignine qui provient de liqueur noire kraft. La liqueur noire est une solution aqueuse alcaline de résidus de lignine, hémicellulose et produits chimiques inorganiques utilisés dans un processus de réduction en pâte kraft. La liqueur noire issue du processus de réduction en pâte comprend des composants provenant de différentes espèces de bois tendre et de bois dur dans diverses proportions. La lignine kraft peut être séparée de la liqueur noire par différentes techniques incluant par exemple, la précipitation et la filtration.
- [0036] L'expression « lignine à précipitation flash » doit être entendue comme une lignine qui a été précipitée à partir de liqueur noire dans un processus continu, en réduisant le pH d'un flux de liqueur noire, sous l'influence d'une surpression de 200 – 1000 kPa, jusqu'au niveau de précipitation de lignine, en utilisant un agent acidifiant à base de dioxyde de carbone, de préférence du dioxyde de carbone, et en libérant soudainement la pression pour précipiter la lignine. Les particules de lignine à précipitation flash, ayant un diamètre inférieur à 2 µm, forment des agglomérats qui peuvent être séparés de la liqueur noire, par exemple par filtration.
- [0037] La lignine peut provenir d'un processus organosolv. L'organosolv est une technique de réduction en pâte qui utilise un solvant organique pour solubiliser la lignine et l'hémicellulose.
- [0038] La lignine peut être réduite en bouillie ou dissoute pour la conversion hydrothermale. De préférence, la lignine est dissoute dans une solution alcaline, telle que NaOH. La dissolution peut être accomplie en chauffant le mélange de lignine et de solution alcaline à environ 80 °C, en ajustant le pH à une valeur supérieure à 7, telle que de 9 – 11, et en mélangeant le mélange de lignine et de solution alcaline pendant un temps prédéterminé. Le temps de mélange peut être poursuivi pendant environ 2 – 3 heures. La valeur de pH exacte est déterminée sur la base de la cible de qualité du produit.
- [0039] La bouillie peut être soumise directement à un traitement hydrothermal ou fournie à une unité de séparation, dans laquelle la lignine précipitée peut être séparée de la bouillie.
- [0040] Le traitement de carbonisation hydrothermal peut être opéré dans un réacteur (réacteur HTC), ou si nécessaire, dans plusieurs réacteurs parallèles, travaillant d'une manière discontinue. La lignine dissoute peut être préchauffée avant d'être introduite dans le(s) réacteur(s) HTC. La température dans le(s) réacteur(s) HTC peut être de 150 – 250 °C et la pression peut être de 20 – 30 bars. Le temps de séjour dans le(s) réacteur(s) HTC peut être d'environ trois à six heures. Dans le réacteur HTC, la lignine

est carbonisée, selon quoi un dérivé de lignine stabilisé ayant une surface spécifique élevée peut être précipité. La bouillie formée comprenant la lignine carbonisée peut ensuite être retirée et refroidie.

- [0041] La matière première contenant de la lignine, de préférence sous la forme d'une solution de lignine, est soumise à un processus de carbonisation hydrothermale (HTC). Par exemple, la lignine HTC peut être obtenue en chauffant une matière première contenant de la lignine en la présence d'eau à des températures comprises entre 150 °C et 350 °C, de préférence entre 150 °C et 250 °C sous pression autogène, d'ordinaire de 10 à 40 bars. Le traitement thermique peut être maintenu pendant 30 minutes et jusqu'à 8 heures ou plus. De préférence, le traitement est achevé en 1 à 6 heures ou plus, plus préféralement, en 2 à 4 heures.
- [0042] Pour la carbonisation hydrothermale des matières premières contenant de la lignine, il est préférable qu'au moins une partie de la lignine soit dissoute. Une telle dissolution partielle ou complète peut être obtenue en ajustant le pH à une valeur >7, de préférence >9 et plus préféralement >10. Un pH entre 10 et 12, de préférence entre 10 et 11 avant le traitement HTC a un impact favorable sur la distribution granulométrique pour l'utilisation selon la présente invention. Dans un mode de réalisation préféré, la lignine pour le traitement hydrothermal est en solution.
- [0043] La dissolution peut également être facilitée par l'augmentation de la température à plus de 50°, par exemple entre 70 et 90 °C et de préférence à 80 °C. Les conditions de dissolution doivent être maintenues pendant au moins 5 minutes, plus préféralement au moins 10 minutes, plus préféralement au moins 15 minutes, de manière particulièrement préférée, au moins 30 minutes, en particulier au moins 45 minutes mais moins de 300 minutes.
- [0044] Pour la présente invention, il n'est pas nécessaire que la totalité de la lignine soit dissoute dans le liquide. Avantagusement toutefois, plus de 50 %, de manière particulièrement préférée, plus de 60 %, de manière encore davantage préférée, plus de 70%, de manière particulièrement préférée, plus de 80 %, en particulier plus de 90 % de la lignine est dissoute dans le liquide.
- [0045] Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, le mélange de la lignine au moins partiellement dissoute comprend également au moins un agent de réticulation capable de réagir avec les groupes fonctionnels de la lignine. Ces agents de réticulation peuvent présenter des groupes aldéhyde, acide carboxylique, époxy, hydroxyle, isocyanate ou d'autres groupes fonctionnels. Le groupe fonctionnel de l'agent de réticulation doit être capable de réagir deux fois avec les groupes fonctionnels de la lignine. Si le groupe fonctionnel ne peut réagir qu'une seule fois, l'agent de réticulation doit contenir au moins deux de ces groupes. Les aldéhydes, et en particulier le formaldéhyde, sont préférés. L'agent de réticulation peut être ajouté dans l'étape de

dissolution et/ou l'étape de HTC. La réaction de l'agent de réticulation avec la lignine peut également être une étape intermédiaire entre les étapes de dissolution et de HTC et il peut être nécessaire d'ajuster le pH pour effectuer la réaction.

- [0046] L'agent de réticulation doit être utilisé en excès par rapport aux groupes réticulables de la lignine. Un tel excès peut signifier 1.5, 2 ou même 4 fois plus. Des quantités au-delà de 4 fois plus sont inutiles et ne sont donc pas recommandables économiquement. Les quantités types sont inférieures à 40, inférieures à 35 ou de préférence inférieures à 25 % en poids sur la base du poids de la lignine. De manière spécifique, dans le cas du formaldéhyde, la quantité peut se réduire à moins de 10, voire à moins de 5 % en poids.
- [0047] La quantité et le type de l'agent de réticulation aident à ajuster la surface spécifique du produit obtenue dans l'étape de HTC. L'utilisation de l'agent de réticulation augmente la surface spécifique de la lignine HTC, selon quoi la surface augmente également généralement avec une augmentation de l'agent de réticulation.
- [0048] La lignine HTC destinée à être utilisée dans la présente invention a une taille de particule D_{90} de 5 μm ou plus, telle que déterminée par diffraction laser selon la norme ISO 13320:2020. La taille de particule D_{90} de la lignine HTC est de préférence de 8 μm ou plus, telle que de 10 μm ou plus. Les valeurs de D_{90} particulièrement préférées sont de 20 μm ou plus, voire de 30 μm ou plus.
- [0049] Dans la mesure selon la norme ISO 13320:20, la lignine HTC est mise en suspension dans de l'eau distillée et la distribution granulométrique est mesurée avec une diffraction laser. Avant et/ou pendant la mesure de la distribution granulométrique, l'échantillon à mesurer est dispersé par ultrasons, jusqu'à ce qu'une distribution granulométrique stable soit obtenue sur plusieurs mesures.
- [0050] La distribution granulométrique peut être influencée par certains paramètres de processus. Par exemple, un contrôle de taille de particule peut être réalisé en ajustant la teneur en matière sèche de la charge, le pH de la charge, la concentration en ions inorganiques de la charge et la température et le temps de séjour pendant le traitement hydrothermal. Avantageusement, la concentration en matière sèche de la charge ne dépasse pas 40 % en poids (sur la base de la charge), n'est de préférence pas supérieure à 20 % en poids et de manière préférée entre toutes, pas inférieure à 10 % en poids. Le pH est avantageusement de 7 ou plus, tel que de 8,5 ou plus ou même de 11 ou plus. La conductivité des ions inorganiques est mesurée à une valeur entre 10 mS/cm et 200 mS/cm, de préférence entre 10 mS/cm et 150 mS/cm, plus préférablement entre 10 mS/cm et 50 mS/cm, plus préférablement encore, entre 10 mS/cm et 40 mS/cm, de manière particulièrement préférée, entre 10 mS/cm et 25 mS/cm (déterminée comme la conductance de la sonde de mesure du PCE-PHD1 entre 20 °C et 25 °C). La température du traitement hydrothermal peut être limitée à une valeur maximale entre

200°C et 250°C, de préférence à une valeur maximale entre 210°C et 245°C. Des temps de séjour entre 1 minute et 6 heures, tels qu'entre 30 minutes et 4 heures ou 1 et 3 heures sont également utiles. Les mesures ci-dessus peuvent également être adoptées en combinaison.

- [0051] Si besoin, la taille de particule peut également être ajustée par séparation ou par mélange de différents matériaux de lignine HTC. La séparation par gravité dans un milieu liquide ou gazeux est un procédé approprié. Les dispositifs de séparation sont bien connus de l'homme du métier. Entre autres exemples, on peut citer les cyclones, en particulier les hydrocyclones en cas de liquides, les centrifugeuses ou séparateurs (séparateurs à air). Toutefois, la présente invention n'est pas limitée à l'utilisation de dispositifs spécifiques. Tous les dispositifs qui permettent une séparation peuvent être utilisés, par exemple, des dispositifs à lit fluidisé, des tamis, etc. Différents types de séparation peuvent également être combinés.
- [0052] La ligne HTC obtenue présente une STSA de 40 m²/g ou moins, plus préférablement, de 30 m²/g ou moins, telle que de 25, 20, 15 ou 10 m²/g ou moins. La surface STSA est déterminée, selon la norme ASTM D 6556-14. La STSA (surface par épaisseur statistique) est une indication de la surface externe des particules de lignine HTC.
- [0053] Avantagusement, la surface spécifique BET de la présente lignine HTC s'écarte seulement d'un maximum de 20 %, de préférence d'un maximum de 15 %, plus préférablement d'un maximum de 10 % de la surface STSA. La surface spécifique BET est déterminée comme la surface spécifique totale de la surface externe et interne, au moyen d'absorption d'azote par les particules selon Brunauer, Emmett et Teller. Un procédé de détermination de la surface BET est également divulgué dans la norme ASTM D 6556-14.
- [0054] La composition selon l'invention peut en outre inclure des activateurs de durcissement ou agents de dispersion, tels que de l'acide stéarique (comme cité en exemple), ainsi que d'autres auxiliaires de traitement tels que, par exemple, de l'huile naphtélique. Un auxiliaire de traitement, émulsifiant ou agent de dispersion peut, par exemple, être un ammonium ou sel de métal alcalin d'acides gras en C12 à C24, tel que des sels d'ammonium, du sodium ou de potassium d'acide oléique, d'acide palmitique, d'acide stéarique ou d'acide linoléique. Des variantes d'agent de dispersion incluent les sels d'ammonium et de métal alcalin de sulfates polyéthoxylés d'alcools d'alkyle en C6 à C20, ou alkylphénoxy éthanols polyéthoxylés, et des esters d'acide (phtalique, adipinique, phosphorique, par exemple, à des chargements de 5-15 et 5-30 phr). Des quantités appropriées de l'émulsifiant peuvent être par exemple d'environ 0,1 à environ 15 phr, ou d'environ 0,1 à environ 5 phr.
- [0055] La lignine HTC et d'autres composants éventuels sont incorporés dans l'élastomère selon des procédés connus tels que décrits par exemple dans la norme ASTM D3182 –

21b. La quantité de lignine HTC est de 50 phr ou plus, de préférence de 60 à 100 phr et de manière préférée entre toutes, de 90 phr ou plus.

[0056] Les compositions selon l'invention peuvent être formulées avec l'assistance de réactifs, d'activateurs, de catalyseurs ou d'accélérateurs de vulcanisation, tels que du ZnO et/ou du soufre et/ou des accélérateurs-activateurs et/ou des donneurs de soufre/accélérateurs tels que : thiazoles, sulfénamides, guanidines, dithiocarbamates et sulfures de thiurame ; par exemple, thiocarbamyles, dithiocarbamyles, alcoxythio carbonyles, dialkylthio phosphoryles, diamino-2,4,6-triazinyles, xanthates de thiurame et/ou alkylphénols. Un thiazole préféré est le disulfure de dibenzothiazyle (MBTS) et un thiurame préféré est le monosulfure de tétraméthyl thiurame (TMTM). Un alkylphénol préféré est le poly-tert-amylphénoldisulfure. Lorsqu'ils sont utilisés, les accélérateurs appropriés peuvent être ajoutés, par exemple, dans une quantité d'environ 0,1 à environ 10 phr ou d'environ 0,1 à environ 5 phr.

[0057] La composition selon l'invention est avantageuse pour la fabrication d'articles en caoutchouc techniques, tels que des courroies, des courroies de transmission et des tuyaux. Elle est particulièrement avantageuse dans les articles en caoutchouc exigeant une imperméabilité aux gaz, tels que les tuyaux. Ses propriétés uniques sont en particulier avantageuses dans les revêtements internes.

[0058] Un revêtement interne est une couche interne de caoutchouc utilisée dans des pneumatiques sans chambre, à savoir, des pneumatiques qui sont dépourvus d'une chambre à air, afin d'assurer leur étanchéité sous la pression de l'air contenu à l'intérieur de la cavité du pneumatique. Le revêtement interne doit garantir que l'oxygène dans le remplissage en air demeure, autant que possible, confiné à l'intérieur de la cavité et ne s'étend pas dans des parties du pneumatique, conduisant ainsi à un phénomène de dégradation. La matière du revêtement interne doit donc présenter des propriétés exceptionnelles de barrière contre les gaz. De plus, elle doit présenter ces propriétés à une épaisseur minimale, étant donné que l'augmentation de l'épaisseur entraîne une série d'inconvénients par rapport à l'augmentation de poids et à un compromis par rapport à la résistance au roulement.

[0059] De préférence, la composition de la présente invention est un revêtement interne comprenant la lignine HTC et un caoutchouc halobutyle.

Exemples

[0060] On a préparé des échantillons A, B, D et F (comparatifs) et des échantillons C, E et G (selon l'invention) sur la base des compositions du tableau 1. On a ajouté les composants sous forme de poudre et d'huile au polymère, puis on les a mélangés pendant 7 minutes (avec décélération), dans un mélangeur interne Banbury ayant un volume de chambre de 1 600 cm³ réglé à 40 °C et 60 trs/mn (facteur de remplissage de

70 %). On a ensuite ajouté les durcisseurs et poursuivi le mélange pendant 4 minutes. On a formé des feuilles de 0,5 mm d'épaisseur et on les a soumises à un durcissement à 170 °C pendant 35 minutes. On a soumis les feuilles à un essai tel que décrit par la suite.

- [0061] On a évalué la perméabilité à l'air selon la norme ASTM D1434-82(09)e1, à l'aide d'un testeur de perméabilité au gaz LabThink VAC-V1. On a déterminé le taux de transmission d'azote à 23 °C sur une surface d'essai d'échantillon de 38,48 cm².
- [0062] On a déterminé les propriétés de traction selon la norme ASTM D412-16 à 23°C et à 100 °C. On a conditionné les échantillons à 100 °C pendant 30 minutes à l'intérieur de la chambre climatique maintenue à 100 °C avant essai.
- [0063] On a mesuré la rémanence à la compression au bout de 24 heures à 70 °C, selon la norme ISO 815-1. On a mesuré la densité selon la norme ASTM D297.

[0064] [Tableaux1]

	Surface spécifique [m ² /g]	D90 [μm]	A [phr]	B [phr]	C [phr]	D [phr]	E [phr]	F [phr]	G [phr]
			comp .	comp .	inv. .	comp .	inv. .	comp .	inv. .
Caoutchouc bro- mobutyle 2244 (Exxon)			80	80	80	80	80	80	80
Caoutchouc naturel CV60			20	20	20	20	20	20	20
Huile naphténique			10	10	10	10	10	10	10
Norsolène S95			4	4	4	4	4	4	4
MgO			0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Acide stéarique			2	2	2	2	2	2	2
ZnO			1	1	1	1	1	1	1
Soufre			1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
MBTS			0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Noir de carbone N660	30			60					
Noir de carbone N990	8					60		90	
HTC 1000	10	15,9					60		90
HTC 4000	34	6,3			60				
Perméabilité à l'air [cm ³ /m ² 24h 0,1 MPa]			89,2	64,6	59,5	75,4	56,1	66,6	46,6
Perméabilité à l'air en % par rapport au noir de carbone				100	92	100	74	100	70
M100 % 23°C [MPa]			0,27	1,34	1,60	0,59	1,21	0,88	1,95
M100 % 100°C [MPa]			0,23	0,9	1,47	0,45	1,09	0,79	1,63
M300 % 23°C [MPa]			0,47	5,37	4,63	1,71	2,99	2,91	3,69
M300 % 100°C [MPa]			0,45	3,16	3,28	1,26	1,95	2,19	2,30

Rémanence à la compression [%]			37,0	28,4	17,6	39,3	22,4	33,3	16,5
Densité [g/cm ³]			0,948	1,130	1,053	1,132	1,050	1,190	1,082

[0065] Les données montrent que les compositions selon la présente invention conduisent à une perméabilité aux gaz plus faibles, par rapport au noir de carbone d'une surface spécifique comparative. En particulier, à un chargement de 60 phr, la perméabilité à l'air est réduite de 8 et 26 %, respectivement. A un chargement de 90 phr, la réduction se monte à 30 %. Ceci est inattendu, puisque l'art antérieur suggère des chargements bien inférieurs (< 45 phr) et requiert le noir de carbone en tant que charge complémentaire, ou rapporte des réductions plus modestes. De plus, il est noté que l'effet sur la perméabilité à l'air est particulièrement avantageux si la surface spécifique est faible et le chargement est élevé. On remarque en outre que les compositions de l'invention présentent de meilleures caractéristiques M100 % et M300 %, en particulier à des températures élevées. Une autre propriété avantageuse des compositions est la rémanence à la compression réduite. Encore un autre avantage vient de la densité réduite, qui permet d'obtenir des produits ayant une perméabilité aux gaz réduite à un poids inférieur.

Revendications

- [Revendication 1] Composition comprenant un polymère élastomère et 50 phr (parties pour 100 parties du polymère) ou plus de lignine HTC, selon laquelle la lignine HTC a une taille de particule D_{90} telle que déterminée par la norme ISO 13320:2020 de 5 μm ou plus et une surface STSA de 10 m^2/g ou moins telle que déterminée par la norme ASTM D 6556-14.
- [Revendication 2] Composition selon la revendication 1, dans laquelle le polymère élastomère est un caoutchouc halobutyle.
- [Revendication 3] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la lignine HTC est présente dans une quantité de 60 à 100 phr.
- [Revendication 4] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la lignine HTC est présente dans une quantité de 90 phr ou plus.
- [Revendication 5] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la D_{90} est de 15 μm ou plus.
- [Revendication 6] Article comprenant la composition selon l'une quelconque des revendications précédentes.
- [Revendication 7] Article selon la revendication 6, lequel article est un pneu, un produit anti-crevaisson ou un revêtement interne.
- [Revendication 8] Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans une barrière contre les gaz.

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**

AU 2021 346 836 A1 (SUNCOAL IND GMBH [DE])
7 juillet 2022 (2022-07-07)

WO 2020/202125 A1 (BRIDGESTONE EUROPE NV/SA [BE])
8 octobre 2020 (2020-10-08)

US 2021/403723 A1 (WITTMANN TOBIAS [DE] ET AL)
30 décembre 2021 (2021-12-30)

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

NEANT

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

NEANT