

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
26 juin 2014 (26.06.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/095267 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B60C 1/00 (2006.01) *C08L 9/06* (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01) *C08L 21/00* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2013/074747

(22) Date de dépôt international :
26 novembre 2013 (26.11.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1262210 18 décembre 2012 (18.12.2012) FR

(71) Déposants : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN [FR/FR]; 12, Cours Sablon, F-63000 Clermont-Ferrand (FR). MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. [CH/CH]; Route Louis Braille 10, CH-1763 Granges-Paccot (CH).

(72) Inventeurs : LAUBRY, Philippe; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35 - Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). PENNEQUIN, Patrick; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35 - Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

(74) Mandataire : GANDON-PAIN, Sylvie; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, 23, place des Car-

mes-Déchaux, DGD/PI - F35 - Ladoux, F-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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Publiée :

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

(54) Title : RUBBER COMPOSITION COMPRISING A MODIFIED CRUMB RUBBER

(54) Titre : COMPOSITION DE CAOUTCHOUC COMPORTANT UNE POUDRETTE DE CAOUTCHOUC MODIFIÉE

(57) Abstract : The invention relates to a rubber composition containing at least one diene elastomer, an inorganic reinforcing filler, a coupling agent and a crumb rubber of which the surface is functionalised with at least a carbamate function and a hydrolysable silane or silanol function. Such a composition has improved fatigue strength.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère diénique, une charge inorganique renforçante, un agent de couplage et une poudrette de caoutchouc dont la surface est fonctionnalisée par au moins une fonction carbamate et une fonction silanol ou silane hydrolysable. Une telle composition présente une résistance à la fatigue améliorée.



WO 2014/095267 A1

Composition de caoutchouc comportant une poudrette de caoutchouc modifiée

La présente invention est relative à une composition de caoutchouc diénique renforcée par une charge inorganique renforçante et comportant une poudrette de caoutchouc (en anglais « rubber crumbs ») dont la surface est fonctionnalisée, laquelle composition est tout à fait adaptée pour une application en pneumatique.

Les poudrettes de caoutchouc sont des granulés, de préférence des microparticules, dont la composition est à base d'un élastomère diénique réticulé et d'une charge. Elles sont généralement obtenues à partir du broyage de pneumatiques usagés et sont typiquement utilisées comme matériau de remplissage dans des compositions de caoutchouc, notamment pour pneumatique.

Un pneumatique est soumis à de nombreuses sollicitations mécaniques qui sont répétées de façon cyclique lors du roulage. Ces sollicitations, sous forme de contraintes de flexion et de compression, éprouvent l'endurance du pneumatique et contribuent à diminuer sa durée de vie. Une façon pour améliorer l'endurance du pneumatique réside en l'augmentation de la résistance à la fatigue des compositions de caoutchouc qui constituent le pneumatique. Par exemple, l'utilisation de silice de faible surface spécifique typiquement inférieure à $125 \text{ m}^2/\text{g}$, voire très inférieure à $100 \text{ m}^2/\text{g}$ dans une composition de caoutchouc est décrite respectivement dans les brevets EP 722 977 B1 et EP 547 344 B1 pour être favorable à la résistance à la fatigue.

Les Demanderesses ont découvert de façon surprenante que l'introduction d'une poudrette de caoutchouc (en anglais « rubber crumbs ») dont la surface est fonctionnalisée par au moins une fonction carbamate et une fonction silanol ou silane hydrolysable permet d'améliorer significativement la résistance à la fatigue d'une composition de caoutchouc renforcée par une charge inorganique.

Un premier objet de l'invention est une composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère diénique, une charge inorganique renforçante, un agent de couplage et une poudrette de caoutchouc dont la surface est fonctionnalisée par au moins une fonction carbamate et une fonction silanol ou silane hydrolysable.

Un second objet de l'invention est un procédé pour préparer une composition conforme à l'invention.

Un autre objet de l'invention est un pneumatique comportant une composition conforme à l'invention.

L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière de la description et des exemples de réalisation qui suivent.

I. MESURES ET TESTS UTILISES

La dureté Shore est mesurée selon la norme DIN 53505.

5

La contrainte à la rupture (MPa), l'allongement à la rupture (%) et l'énergie à la rupture (J) à 23°C sont mesurés par des essais de traction selon la norme française NF T 46-002 de septembre 1988. 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). Sont également mesurés en seconde élongation (i.e. après un cycle d'accommodation) les modules sécants dits « nominaux » (ou contraintes apparentes, en MPa) à 10% et 100% d'allongement (respectivement MA10 et MA100).

10

La contrainte à la rupture (MPa), l'allongement à la rupture (%) et l'énergie à la rupture (J) à 100°C sont mesurés de manière identique si ce n'est à une température de 100°C.

15

Les propriétés dynamiques sont mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib VA4000), selon la norme ASTM D 5992-96. On enregistre la réponse d'un échantillon de composition vulcanisée (éprouvette cylindrique de 2 mm d'épaisseur et de 100 mm² de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10Hz, lors d'un balayage en déformation. On enregistre la valeur de $\tan\delta$ observée à 23°C à 10% de déformation.

20

La résistance à la fatigue est mesurée à déformation imposée sur une éprouvette soumise à un allongement de 90% jusqu'à rupture de l'éprouvette à l'aide d'un appareil Monsanto MFTR selon la norme AFNOR T 46-021

25

La résistance à la déchirabilité est mesurée à 23°C sur une éprouvette étirée à 500 mm/min pour provoquer la rupture de l'éprouvette. On détermine la force (N/mm) à exercer pour obtenir la rupture et on mesure l'allongement à la rupture (en %). Le test est réalisé sur une éprouvette de dimension 10 mm x 145 mm x 2.5 mm comportant 3 entailles au centre de sa longueur sur une profondeur de 3 mm.

30

Un indice supérieur à 100 indique une valeur supérieure à la valeur de la composition A prise comme témoin.

35

II. DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

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

D'autre part, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "entre a et b" représente le domaine de valeurs allant de plus de a à moins de b (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "de a à b" signifie le domaine de valeurs allant de a jusqu'à b (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b).

5

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

10

II.1. Elastomère diénique :

15

Une caractéristique essentielle de la composition de caoutchouc conforme à l'invention est de comprendre au moins un élastomère diénique.

20

Par élastomère diénique, qu'il soit naturel ou synthétique, doit être compris de manière connue un élastomère constitué au moins en partie (i.e., un homopolymère ou un copolymère) d'unités monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

25

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

30

35

Bien qu'elle s'applique à tout type d'élastomère diénique, l'homme du métier du pneumatique comprendra que l'invention est de préférence mise en œuvre avec des élastomères diéniques essentiellement insaturés.

40

Plus particulièrement, par élastomère diénique, on entend tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant 4 à 12 atomes de carbone, ou tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un

ou plusieurs composés vinylaromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone. Dans le cas de copolymères, ceux-ci contiennent de 20 à 99% en poids d'unités diéniques et de 1 à 80% en poids d'unités vinylaromatique.

- 5 A titre de diènes conjugués conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alkyle en C1-C5)-1,3-butadiènes tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, un aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène. A titre de composés vinylaromatique conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le
10 mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphthalène.

Les élastomères peuvent avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent modifiant et/ou
15 randomisant et des quantités d'agent modifiant et/ou randomisant employées. Les élastomères peuvent être par exemple à blocs, statistiques, séquencés, microséquencés, et être préparés en dispersion ou en solution ; ils peuvent être couplés et/ou étoilés ou encore fonctionnalisés avec un agent de couplage et/ou d'étoilage ou de fonctionnalisation.

- 20 Préférentiellement, l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes (BR), le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène, et les mélanges de ces élastomères. De tels copolymères sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-styrène (SBR), que ces derniers soient préparés par polymérisation en émulsion (ESBR)
25 comme en solution (SSBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR) et les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR).

La composition de caoutchouc de l'invention peut contenir un seul élastomère diénique ou un mélange de plusieurs élastomères diéniques, le ou les élastomères diéniques pouvant être utilisés
30 en association avec tout type d'élastomère synthétique autre que diénique, voire avec des polymères autres que des élastomères, par exemple des polymères thermoplastiques.

II.2. Charge inorganique renforçante :

La composition de caoutchouc conforme à l'invention a pour autre caractéristique essentielle de
35 comprendre une charge inorganique renforçante.

Par "charge inorganique renforçante", doit être entendu dans la présente demande, par définition, toute charge inorganique ou minérale (quelles que soient sa couleur et son origine (naturelle ou de synthèse), encore appelée charge "blanche", charge "claire" voire "charge non noire" ("non-black
40 filler") par opposition au noir de carbone, capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen

qu'un agent de couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc destinée à la fabrication de pneumatiques, en d'autres termes apte à remplacer, dans sa fonction de renforcement, un noir de carbone conventionnel de grade pneumatique ; une telle charge se caractérise généralement, de manière connue, par la présence de groupes hydroxyles ($-OH$) à sa surface.

5

Préférentiellement la charge inorganique renforçante est une silice. La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m^2/g , de préférence de 30 à 400 m^2/g , notamment entre 60 et 300 m^2/g . A titres de silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS"), on citera par exemple les silices « Ultrasil » 7000 et « Ultrasil » 7005 de la société Degussa, les silices « Zeosil » 1165MP, 1135MP et 1115MP de la société Rhodia, la silice « Hi-Sil » EZ150G de la société PPG, les silices « Zeopol » 8715, 8745 et 8755 de la Société Huber, les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/016387.

15

A titre de charge inorganique renforçante, on citera également les charges minérales du type alumineuse, en particulier de l'alumine (Al_2O_3) ou des (oxyde)hydroxydes d'aluminium, ou encore des oxydes de titane renforçants.

20

L'état physique sous lequel se présente la charge inorganique renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de micropertes, de granulés, ou encore de billes. Bien entendu on entend également par charge inorganique renforçante des mélanges de différentes charges inorganiques renforçantes, en particulier de silices hautement dispersibles.

25

A titre de charge équivalente de la charge inorganique renforçante décrite dans le présent paragraphe, peut être utilisée une charge renforçante d'une autre nature, notamment organique, dès lors que cette charge renforçante est recouverte d'une couche inorganique telle que silice, ou bien comporte à sa surface des sites fonctionnels, notamment hydroxyles, nécessitant l'utilisation d'un agent de couplage pour établir la liaison entre cette charge renforçante et l'élastomère diénique. A titre d'exemple de ces charges organiques recouvertes d'une couche inorganique on peut citer les noirs de carbone modifiés par de la silice tels que les charges qui sont commercialisées par la société CABOT sous la dénomination « CRX 2000 », et qui sont décrites dans le document de brevet international WO-A-96/37547.

30

35

Le taux de charge inorganique renforçante est de préférence compris entre 30 et 150 parties de charge pour cent parties d'élastomère diénique, pce.

40

II.3. Charge organique renforçante :

On notera que la composition de caoutchouc peut contenir, en plus de la ou des charges inorganiques renforçantes précitées, au moins une charge organique renforçante, telle que du noir de carbone.

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

De préférence, le taux de charge organique, notamment de noir de carbone, est au plus égal au
10 taux de charge inorganique renforçante, notamment de la silice.

De manière préférentielle, le taux de charge inorganique renforçante et de charge organique renforçante est compris entre 35 et 155 pce, encore plus préférentiellement entre 40 et 150 pce.

- 15 Le noir de carbone peut être utilisé à un taux inférieur à 20 pce, plus préférentiellement inférieur à 10 pce (par exemple entre 0.5 et 20 pce, notamment entre 2 et 10 pce). Dans les intervalles indiqués, on bénéficie des propriétés colorantes (agent de pigmentation noire) et anti-UV des noirs de carbone, sans pénaliser par ailleurs les performances typiques apportées par la charge inorganique renforçante.

20

II.4. Agent de couplage :

Une autre caractéristique essentielle de la composition de caoutchouc conforme à l'invention est de comprendre un agent de couplage.

25

On utilise de manière bien connue un agent de couplage (ou agent de liaison) au moins difonctionnel destiné à assurer une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge inorganique renforçante (surface de ses particules) et l'élastomère diénique. On utilise en particulier des organosilanes ou des polyorganosiloxanes au moins difonctionnels.

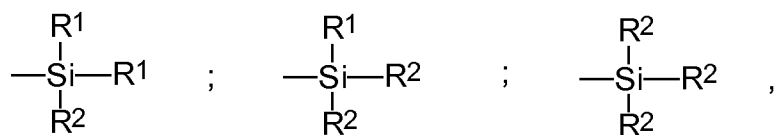
30

Conviennent en particulier, sans que la définition ci-après soit limitative, des silanes polysulfurés répondant à la formule générale (I) suivante:

(I) $Z - A - S_x - A - Z$, dans laquelle:

35

- x est un entier de 2 à 8 (de préférence de 2 à 5) ;
- les symboles A, identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné divalent (de préférence un groupement alkylène en C_1-C_{18} ou un groupement arylène en C_6-C_{12} , plus particulièrement un alkylène en C_1-C_{10} , notamment en C_1-C_4 , en particulier le propylène) ;
- 40 - les symboles Z, identiques ou différents, répondent à l'une des trois formules ci-après:



dans lesquelles:

- les radicaux R^1 , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, cycloalkyle en $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ ou aryle en $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ (de préférence des groupes alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$, cyclohexyle ou phényle, notamment des groupes alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, plus particulièrement le méthyle et/ou l'éthyle).
- les radicaux R^2 , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkoxy en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ ou cycloalkoxy en $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ (de préférence un groupe choisi parmi alkoxy en $\text{C}_1\text{-C}_8$ et cycloalkoxy en $\text{C}_5\text{-C}_8$, plus préférentiellement encore un groupe choisi parmi alkoxy en $\text{C}_1\text{-C}_4$, en particulier méthoxy et éthoxy).

Dans le cas d'un mélange d'alkoxysilanes polysulfurés répondant à la formule (I) ci-dessus, notamment des mélanges usuels disponibles commercialement, la valeur moyenne des "x" est un nombre fractionnaire de préférence compris entre 2 et 5, plus préférentiellement proche de 4. Mais l'invention peut être aussi avantageusement mise en œuvre par exemple avec des alkoxysilanes disulfurés ($x = 2$).

A titre d'exemples de silanes polysulfurés, on citera plus particulièrement les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(alkoxyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)-alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)-silyl-alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)), comme par exemple les polysulfures de bis(3-triméthoxysilylpropyl) ou de bis(3-triéthoxysilylpropyl). Parmi ces composés, on utilise en particulier le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT, de formule $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_2]_2$ ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESP, de formule $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}]_2$. On citera également à titre d'exemples préférentiels les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(monoalkoxyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)-dialkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)-silylpropyl), plus particulièrement le tétrasulfure de bis-monoéthoxydiméthylsilylpropyl tel que décrit dans la demande de brevet WO 02/083782 précitée (ou US 7,217,751).

A titre d'exemple d'agents de couplage autres qu'un alkoxysilane polysulfuré, on citera notamment des POS (polyorganosiloxanes) bifonctionnels ou encore des polysulfures d'hydroxysilane ($\text{R}^2 = \text{OH}$ dans la formule I ci-dessus) tels que décrits par exemple dans les demandes de brevet WO 02/30939 (ou US 6,774,255), WO 02/31041 (ou US 2004/051210), et WO2007/061550, ou encore des silanes ou POS porteurs de groupements fonctionnels azo-dicarbonyl, tels que décrits par exemple dans les demandes de brevet WO 2006/125532, WO 2006/125533, WO 2006/125534.

A titre d'exemples d'autres silanes sulfurés, on citera par exemple les silanes porteurs d'au moins une fonction thiol (-SH) (dits mercaptosilanes) et/ou d'au moins une fonction thiol bloqué, tels que décrits par exemple dans les brevets ou demandes de brevet US 6 849 754, WO 99/09036, WO 2006/023815, WO 2007/098080, WO 2010/072685 et WO 2008/055986.

5

Bien entendu pourraient être également utilisés des mélanges des agents de couplage précédemment décrits, comme décrit notamment dans la demande WO 2006/125534 précitée.

10

Dans les compositions de caoutchouc conformes à l'invention, le taux d'agent de couplage est avantageusement inférieur à 20 pce, étant entendu qu'il est en général souhaitable d'en utiliser le moins possible. Typiquement le taux d'agent de couplage représente de 0,5% à 15% en poids par rapport à la quantité de charge inorganique renforçante. Son taux est préférentiellement compris entre 0,5 et 12 pce, plus préférentiellement compris dans un domaine allant de 3 à 10 pce. Ce taux est aisément ajusté par l'homme du métier selon le taux de charge inorganique renforçante utilisé dans la composition de caoutchouc.

15

II.5. Poudrette fonctionnalisée :

20

Une autre caractéristique essentielle de la composition de caoutchouc conforme à l'invention est de comprendre une poudrette de caoutchouc dont la surface est fonctionnalisée par au moins une fonction carbamate et une fonction silanol ou silane hydrolysable.

25

On entend par « poudrette fonctionnalisée » une poudrette de caoutchouc dont la surface est fonctionnalisée par au moins une fonction carbamate et une fonction silanol ou silane hydrolysable.

30

La poudrette fonctionnalisée se présente sous la forme de granulés. De préférence la poudrette fonctionnalisée se présente sous la forme de microparticules. La poudrette fonctionnalisée est constituée d'une composition à base d'un élastomère diénique réticulé et d'une charge.

35

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

40

La taille des particules peut être mesurée simplement par un tamisage mécanique qui consiste à mesurer le poids de matière qui passe au travers des mailles calibrées d'une toile de tamis. Les tamis sont superposés par maille décroissante et on mesure le poids de matière retenue (appelé le

refus) sur chaque tamis. On en déduit le pourcentage de refus pour chaque diamètre de maille par rapport au poids total de produit et on peut alors tracer un histogramme de la distribution granulométrique.

- 5 Selon un mode de réalisation tout particulièrement préférentiel, la poudrette fonctionnalisée présente un refus massique déterminé selon la norme ASTM D5644 qui est inférieur à 20% du poids total de la poudrette fonctionnalisée sur un tamis de 50 Mesh (300 μ m). Ce refus massique est plus préférentiellement inférieur à 18%, encore plus préférentiellement inférieur à 16% du poids total de la poudrette fonctionnalisée.

10

La poudrette fonctionnalisée comprend un élastomère diénique réticulé, préférentiellement vulcanisé. Cet élastomère représente préférentiellement au moins 30% en masse, plus préférentiellement au moins 40% en masse, encore plus préférentiellement au moins 50% en masse du poids de la poudrette fonctionnalisée, pourcentage déterminé selon la norme ASTM
15 E1131. Il est choisi préférentiellement dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes y compris le caoutchouc naturel, les copolymères de butadiène et les copolymères d'isoprène. Plus préférentiellement le taux molaire de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) présent dans l'élastomère diénique est supérieur à 50%.

- 20 Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, la poudrette fonctionnalisée contient entre 5 et 200 parties de charge pour cent parties d'élastomère diénique, pce, plus préférentiellement entre 30 et 160 pce.

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

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

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

40

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

5 de noirs de carbone.

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

10

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

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

La quantité de poudrette fonctionnalisée dans la composition de caoutchouc conforme à l'invention, peut varier en fonction de l'application visée de la composition de caoutchouc. Pour une application pneumatique, elle peut aller typiquement jusqu'à 10% en masse de la composition de caoutchouc conforme à l'invention. Au-delà de 10%, on pourrait constater une pénalisation du compromis global de performance du pneumatique.

20 La quantité de poudrette fonctionnalisée dans la composition de caoutchouc est préférentiellement d'au moins 2% en masse de la composition de caoutchouc. En dessous de ce taux, l'effet sur l'amélioration de la résistance à la fatigue peut être trop faible.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, la poudrette fonctionnalisée est introduite

30 dans la composition de caoutchouc à un taux allant préférentiellement de 2 à 10% en masse de la composition de caoutchouc.

La poudrette fonctionnalisée peut être obtenue par modification de surface d'une poudrette de caoutchouc selon un procédé qui comprend deux étapes réactionnelles. La première étape

35 réactionnelle consiste à faire réagir une poudrette de caoutchouc, dite « poudrette de départ », avec un acide hypohalogéneux pour former une poudrette intermédiaire, la seconde étape réactionnelle consiste à faire réagir la poudrette intermédiaire avec un composé monoisocyanate portant une fonction silane hydrolysable. La poudrette de départ est généralement issue du recyclage de pneumatique, par exemple elle est obtenue à partir du broyage de pneumatique.

40

La poudrette de départ se présente sous la forme de granulés, de préférence sous la forme de microparticules. La poudrette de départ est constituée d'une composition à base d'un élastomère diénique réticulé et d'une charge.

- 5 La poudrette de départ présente un refus massique préférentiellement inférieur à 20%, plus préférentiellement inférieur à 18%, encore plus préférentiellement inférieur à 16% sur tamis de 50 Mesh (selon la norme ASTM D5644) du poids total de la poudrette de départ.

10 La première réaction qui consiste à faire réagir la poudrette de départ avec un acide hypohalogéneux se fait préférentiellement par la mise en contact de la poudrette de départ avec une solution d'un acide hypohalogéneux dans un solvant organique. L'acide hypohalogéneux peut être formé au préalable par réaction d'un composé N-halogénoamide, tel qu'un acide trihalogénoisocyanurique, et d'eau, typiquement à température ambiante. Ce mode de réalisation est avantageux, car il permet de synthétiser in-situ l'acide hypohalogéneux et de l'utiliser dans la
15 réaction avec la poudrette de départ sans avoir à l'isoler de son milieu de formation. Il s'ensuit que la poudrette de départ est alors mise en contact avec une solution d'un composé N-halogénoamide dans le solvant organique en présence d'eau. On préfère un solvant organique qui solubilise non seulement le composé N-halogénoamide, mais aussi qui présente une certaine miscibilité avec l'eau, ce qui permet de former in-situ l'acide hypohalogéneux dans un milieu monophasique
20 constitué par le solvant organique, l'eau et le composé N-halogénoamide. L'homme du métier sait choisir la nature des solvants et leur proportion en fonction de leur polarité pour obtenir un milieu monophasique. Une cétone comme l'acétone est tout à fait appropriée comme solvant organique dans ce procédé.

- 25 Selon le taux de fonctionnalisation de la surface de la poudrette souhaité, on ajuste la quantité d'acide hypohalogéneux ou le cas échéant de composé N-halogénoamide. Elle est typiquement exprimée en équivalent molaire d'halogène pour 100 g de poudrette de caoutchouc. Par exemple à une mole d'acide hypohalogéneux correspond 1 équivalent halogène, à une mole d'acide trihalogénoisocyanurique correspond 3 équivalents halogène.

30 Plus la valeur en équivalent molaire d'halogène pour 100 g de poudrette de départ est élevée, plus la surface de la poudrette intermédiaire sera riche en fonction hydroxyle, plus le taux de fonctionnalisation de la surface de la poudrette en fonction carbamate et en fonction silanol ou silane hydrolysable pourra être élevé. Préférentiellement on utilise entre 0.01 et 0.2 équivalent
35 molaire d'halogène pour 100 g de poudrette de départ, ce qui revient à un taux d'acide hypohalogéneux compris entre 0.01 et 0.2 mole pour 100 g de poudrette de départ.

On ajuste aussi la concentration de la solution d'acide hypohalogéneux ou le cas échéant du composé N-halogénoamide selon la teneur utilisée en équivalent molaire d'halogène pour 100 g de
40 poudrette de départ. Typiquement cette concentration est choisie de façon à ce que la poudrette

de départ soit immergée dans la solution d'acide hypohalogéneux ou le cas échéant du composé N-halogénoamide. Elle est préférentiellement comprise entre 0.5 et 5.0 % en masse de solution.

5 L'acide hypohalogéneux (HOX où X est halogène) est préférentiellement l'acide hypochloreux. Le composé N-halogénoamide est préférentiellement un acide trihalogénoisocyanurique, plus préférentiellement l'acide trichloroisocyanurique. A la place de l'acide trihalogénoisocyanurique, on peut utiliser un sel d'acide dihalogénoisocyanurique, en particulier le sel de sodium de l'acide dichloroisocyanurique.

10 La mise en contact de la poudrette de départ avec l'acide hypohalogéneux ou le composé N-halogénoamide est préférentiellement faite à température ambiante, en raison de l'exothermie de la réaction entre la poudrette et l'acide hypohalogéneux, le cas échéant généré in situ. La réaction entre la poudrette de départ et l'acide hypohalogéneux se poursuit généralement sous agitation sous la seule élévation de température générée par l'exothermie réactionnelle. Le temps
15 de réaction est généralement de quelques heures.

La poudrette intermédiaire qui est le produit de réaction entre la poudrette de départ et l'acide hypohalogéneux peut être récupérée par filtration du milieu réactionnel. La poudrette intermédiaire écartée du milieu réactionnel est ensuite préférentiellement lavée. Le lavage est
20 généralement réalisé avec une solution monophasique qui contient un solvant organique et de l'eau. L'utilisation d'une telle solution monophasique permet de bien mouiller la poudrette intermédiaire et rend plus efficace l'opération de lavage qui consiste à éliminer les traces d'acide hypohalogéneux ou le cas échéant les traces d'acide isocyanurique dans le cas où on forme in-situ l'acide hypohalogéneux à partir d'un acide trihalogénoisocyanurique et d'eau. Ces opérations de
25 lavage avec cette solution monophasique sont généralement répétées pour améliorer leur efficacité. Elles sont préférentiellement suivies d'un autre lavage avec le seul solvant organique afin de minimiser les traces d'eau sur la poudrette intermédiaire. Pour faciliter le séchage qui va suivre, on choisit préférentiellement un solvant organique de point d'ébullition relativement bas qui pourra être éliminé facilement sous pression réduite. On peut citer comme solvant organique
30 approprié pour ces opérations de lavage l'acétone. Toutes les opérations de lavage sont préférentiellement effectuées à température ambiante.

De préférence, on procède ensuite au séchage de la poudrette intermédiaire ainsi lavée pour éliminer in fine les traces de solvant organique et surtout les traces d'eau. En effet la fonction
35 isocyanate étant très réactive avec l'eau, des traces d'eau dans la poudrette intermédiaire auraient pour conséquence de diminuer le rendement de la réaction entre la poudrette intermédiaire et le composé monoisocyanate portant une fonction silane hydrolysable. Cette opération de séchage permet par conséquent d'augmenter le rendement du procédé de fonctionnalisation de la surface de la poudrette selon l'invention. Le séchage est généralement conduit sous vide, notamment sous
40 pression réduite à une température inférieure à 100°C.

La poudrette intermédiaire se différencie de la poudrette de départ en ce que sa surface est fonctionnalisée par des fonctions hydroxyles qui sont réactives vis-à-vis d'un composé monoisocyanate.

5

La deuxième étape réactionnelle du procédé consiste à mettre en réaction la poudrette intermédiaire avec un composé monoisocyanate qui porte une fonction silane hydrolysable. La fonction silane hydrolysable est choisie préférentiellement dans le groupe constitué par les fonctions alcoxysilane et acétoxysilane. Plus préférentiellement la fonction silane hydrolysable est une fonction alcoxysilane. A titre de composés monoisocyanates qui conviennent, on peut citer le 3-isocyanatopropyltriéthoxysilane ou le 3-isocyanatopropyltriméthoxysilane. Le composé monoisocyanate est préférentiellement le 3-isocyanatopropyltriéthoxysilane notamment en raison de sa disponibilité commerciale.

10

15

Selon le taux de fonctionnalisation souhaité de la surface de la poudrette en fonction carbamate et en fonction silanol ou silane hydrolysable, on ajuste la quantité de composé monoisocyanate à mettre en réaction. Le nombre de moles de composé monoisocyanate peut être au moins égal, de préférence égal, au nombre de moles d'acide hypohalogéneux utilisé dans l'étape de modification précédente. Cependant le nombre de moles de composé monoisocyanate peut être aussi inférieur au nombre de moles d'acide hypohalogéneux, auquel cas la surface de la poudrette résultante comportera non seulement des fonctions carbamate, mais aussi des fonctions hydroxyles. Le composé monoisocyanate est utilisé préférentiellement selon une stœchiométrie comprise entre 0.8 mole et 1.2 mole par mole d'acide hypohalogéneux, plus préférentiellement entre 0.9 mole et 1.1 mole d'acide hypohalogéneux. Encore plus préférentiellement cette stœchiométrie est de 1 mole par mole d'acide hypohalogéneux.

20

25

La réaction entre le composé monoisocyanate et la poudrette intermédiaire est conduite préférentiellement en présence d'un solvant organique, à température ambiante et sous agitation. L'immersion de la poudrette intermédiaire dans un solvant organique permet d'obtenir un meilleur contact entre la poudrette intermédiaire et le composé monoisocyanate. Le solvant organique est typiquement choisi dans le groupe constitué par les cétones et les esters qui solubilisent le composé monoisocyanate et qui sont inertes chimiquement avec la fonction isocyanate. Généralement on met en solution le composé monoisocyanate dans ce solvant organique et on met en contact la poudrette intermédiaire avec cette solution.

30

35

On ajuste la concentration de la solution organique en composé isocyanate selon le taux visé de modification de la poudrette intermédiaire, selon la solubilité de l'isocyanate dans le solvant organique et selon la quantité de poudrette intermédiaire. En effet cette concentration est choisie typiquement de façon à ce que la poudrette intermédiaire soit immergée dans la solution. Elle est préférentiellement comprise entre 0.5 et 5.0 % en masse de solution.

40

De préférence, la réaction entre le composé monoisocyanate et la poudrette intermédiaire est conduite dans des conditions anhydres, par exemple en utilisant des solvants dont la teneur en eau est minimisée, une poudrette intermédiaire séchée, du matériel également séché. Les conditions anhydres permettent d'éviter une consommation de la fonction isocyanate avec de l'eau présente dans le milieu réactionnel, ce qui aurait pour conséquence de diminuer le taux de fonctionnalisation de surface de la poudrette en fonction carbamate.

Après quelques heures de réaction, la poudrette résultante qui correspond à la poudrette fonctionnalisée est typiquement écartée du milieu réactionnel. Par exemple la poudrette fonctionnalisée est récupérée par filtration et est lavée avec un solvant organique de point d'ébullition relativement bas qui pourra être éliminé facilement sous pression réduite. On peut citer comme solvant organique approprié pour ces opérations de lavage l'acétone. La poudrette fonctionnalisée est généralement séchée, notamment sous pression réduite, avant d'être utilisée.

II.6. Additifs divers :

La composition de caoutchouc conforme à l'invention peut comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions de caoutchouc destinées à la fabrication de pneumatiques, comme par exemple des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue, des résines renforçantes ou plastifiantes, des accepteurs (par exemple résine phénolique novolaque) ou des donneurs de méthylène (par exemple HMT ou H3M) tels que décrits par exemple dans la demande WO 02/10269, un système de réticulation, des accélérateurs de vulcanisation, des activateurs de vulcanisation, des promoteurs d'adhésion tels que des composés à base de cobalt, des agents plastifiants, préférentiellement non aromatiques ou très faiblement aromatiques choisis dans le groupe constitué par les huiles naphténiques, paraffiniques, huiles MES, huiles TDAE, les plastifiants éthers, les plastifiants esters (par exemple les trioléates de glycérol), les résines hydrocarbonées présentant une haute Tg, de préférence supérieure à 30 °C, telles que décrites par exemple dans les demandes WO 2005/087859, WO 2006/061064 et WO 2007/017060, et les mélanges de tels composés.

Le système de réticulation peut être à base soit de soufre, soit de donneurs de soufre et/ou de peroxyde et/ou de bismaléimides. A titre de système de réticulation, on utilise préférentiellement un système de vulcanisation.

II.7. Fabrication de la composition de caoutchouc :

La composition de caoutchouc conforme à l'invention comportant au moins un élastomère diénique, une charge inorganique renforçante et un agent de couplage et une poudrette dont la

surface est fonctionnalisée par au moins une fonction carbamate et une fonction silanol ou silane hydrolysable, est fabriquée 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 ») à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 190°C, de préférence entre 130°C et 180°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (phase dite « productive ») jusqu'à une plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre 40°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation.

Le procédé pour préparer la composition de caoutchouc conforme à l'invention comprend les étapes suivantes :

- incorporer à un élastomère diénique, au cours d'une première étape dite non productive, une charge inorganique renforçante, un agent de couplage et une poudre dont la surface est fonctionnalisée par au moins une fonction carbamate et une fonction silanol ou silane hydrolysable, ainsi que les autres ingrédients de la composition à l'exception du système de réticulation en malaxant thermomécaniquement le tout jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110 et 190°C ;
- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C ;
- incorporer ensuite, au cours d'une seconde étape dite productive un système de réticulation ;
- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 110°C.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le système de réticulation est à base de soufre.

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, pour former par exemple un profilé de caoutchouc utilisé comme composant caoutchouteux pour la confection d'un pneumatique.

L'invention porte sur la composition de caoutchouc conforme à l'invention à l'état cru (avant réticulation ou vulcanisation), et sur la composition de caoutchouc conforme à l'invention à l'état cuit (après réticulation ou vulcanisation).

Les caractéristiques précitées de la présente invention, ainsi que d'autres, seront mieux comprises à la lecture de la description suivante de plusieurs exemples de réalisation de l'invention, donnés à titre illustratif et non limitatif.

III. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

III.1 Exemple 1 : synthèse de poudrette fonctionnalisée :

La poudrette de départ est une poudrette commercialisée par Rubber Resources sous la dénomination « Rubber Powder Ecorr RNM60 », le pourcentage massique de refus déterminé selon la norme ASTM D5644 étant le suivant :

- 5 50 Mesh (0.300 mm) <16%
- 60 Mesh (0.250 mm) <45%
- 100 Mesh (0.150 mm) <75%
- 140 Mesh (0.106 mm) <90%
- 200 Mesh (0.075 mm) <98.

- 10 La partie polymère représente environ 54% en masse du poids de la poudrette, le noir de carbone environ 29% en masse de la poudrette. Le taux d'extrait acétonique et le taux de cendre de la poudrette déterminés par la norme ASTM D297-18 sont respectivement inférieurs à 13% et 11% en masse du poids de la poudrette.

- 15 Le 3-isocyanatopropyltriéthoxysilane (ITESI) de pureté 95% est commercialisé par la société Sigma Aldrich sous la référence 413364. L'acide trichloroisocyanurique (TIC) de pureté 97% est commercialisé par la société Sigma Aldrich sous la référence 176125.

Synthèse de la poudrette intermédiaire :

- 20 A température ambiante, on introduit 100 g de poudrette dans un réacteur en verre de 1L dans lequel on verse 310 g d'une solution de TIC à 1% dans un mélange contenant 80% en volume d'acétone et 20% en volume d'eau. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation pendant 2 heures à température ambiante. On filtre le milieu réactionnel sur verre fritté, on récupère la poudrette, on lave la poudrette avec 200 mL d'un mélange contenant 50% en volume d'acétone et
- 25 50% en volume d'eau, on répète ce lavage 2 fois, puis on lave la poudrette avec 200 mL d'acétone. La poudrette récupérée par filtration est séchée sous pression réduite (150 mmHg) en étuve à 50°C jusqu'à masse constante. On récupère 96 g de poudrette intermédiaire séchée.

Synthèse de la poudrette fonctionnalisée :

- 30 A température ambiante, on verse 360 mL d'acétate d'éthyle dans un réacteur en verre de 1L qui contient 96 g de poudrette intermédiaire séchée, de façon à bien immerger la poudrette. On ajoute ensuite 10 mL de ITESI. On laisse le milieu réactionnel sous agitation à température ambiante pendant 16 h. Le milieu réactionnel est filtré sur un büchner, la poudrette récupérée et lavée par
- 35 2 fois avec 400 mL d'acétone. La poudrette récupérée par filtration est séchée sous pression réduite (150 mmHg) en étuve à 50°C jusqu'à masse constante. On récupère 92 g de poudrette fonctionnalisée.

III.2 Exemple 2 : préparation des compositions de caoutchouc :

- 40 On procède pour la fabrication des compositions de la manière suivante : on introduit dans un mélangeur interne (taux de remplissage final : environ 70% en volume), dont la température

initiale de cuve est d'environ 60°C, successivement l'élastomère, la poudrette, la silice, le noir de carbone, l'agent de couplage, l'huile ainsi que les divers autres ingrédients à l'exception du système de vulcanisation. On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape, qui dure au total 5 min, jusqu'à atteindre une température maximale de « tombée » de 165°C.

On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on incorpore du soufre et un accélérateur type sulfénamide sur un mélangeur (homo-finiisseur) à 23°C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant un temps approprié (par exemple entre 5 et 12 min).

Les formulations (en parties pour cent parties d'élastomère, pce) des compositions A, B, C sont décrites dans le tableau I.

Tableau I

	A	B	C
SBR (1)	100	100	100
Noir de carbone (2)	25	22.1	22.1
Poudrette (3)		10	
Poudrette fonctionnalisée (4)			10
Silice (5)	56	56	56
Système de protection (6)	3.5	3.5	3.5
Huile (7)	25	23.8	23.8
Agent de couplage (8)	3.6	3.6	3.6
Système de vulcanisation (9)	6.4	6.4	6.4

(1) SBR émulsion 1500

(2) N234

(3) Poudrette « Rubber Powder Ecorr RNM60 »

(4) Poudrette fonctionnalisée selon l'exemple 1

(5) Silice « Zeosil 160 » de la société Rhodia

(6) N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine, de la société Flexsys et cire anti-ozonante

(7) Huile MES

(8) TESPT Si69

(9) ZnO, acide stéarique, soufre, N-cylohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide (« Santocure CBS » de la société Flexsys) et diphénylguanidine (« Perkacit » DPG de la société Flexsys).

Les compositions A, B et C sont des compositions de caoutchouc comprenant un SBR comme élastomère diénique, un agent de couplage, le TESPT et une charge renforçante constituée d'une

silice comme charge inorganique renforçante et d'un noir de carbone. Elles se différencient en ce que :

- la composition de caoutchouc témoin A ne contient pas de poudrette ;
- la composition de caoutchouc B contient une poudrette non fonctionnalisée, B n'étant pas conforme à l'invention ;
- la composition de caoutchouc C contient une poudrette fonctionnalisée conformément à l'invention, C étant conforme à l'invention.

Le taux total de noir de carbone et celui du plastifiant sont identiques dans les 3 compositions (à savoir 25 pce), puisque respectivement 2.9 pce de noir de carbone et 1.2 pce de plastifiant sont apportés avec la poudrette dans le cas des compositions B et C.

Ces compositions sont vulcanisées et leurs propriétés à l'état cuit sont présentées dans le tableau II.

Tableau II

	A	B	C
Dureté Shore	100	100	101
MA10	100	101	109
MA100	100	93	84
Contrainte à la rupture à 23°C	100	94	91
Allongement à la rupture à 23°C	100	101	113
Energie rupture à 23°C	100	95	103
Contrainte à la rupture à 100°C	100	92	95
Allongement à la rupture à 100°C	100	100	123
Energie rupture à 100°C	100	92	117
Déchirabilité à 23°C			
- allongement à la rupture	100	113	141
- force à la rupture	100	122	127
Fatigue Monsanto (100% d'élongation)	100	119	130
Tgδ à 23°C	100	100	100

La composition de caoutchouc C conforme à l'invention est caractérisée par un module à 100% d'élongation (indice 84) qui est nettement inférieur à celui de la composition de caoutchouc A témoin (indice 100) et à celui de la composition de caoutchouc B non-conforme (indice 93).

A 100°C comparativement à la composition de caoutchouc A, la composition de caoutchouc C présente une contrainte rupture inférieure (-5%) et un allongement rupture bien supérieur (+23%), ainsi qu'une énergie rupture nettement améliorée (+17%).

Ces valeurs traduisent une forte amélioration de l'élasticité de la composition de caoutchouc A. Des gains, quoique d'amplitude plus faible, sont également observés à 23°C. En revanche de tels gains ne sont pas réalisés avec la composition de caoutchouc B.

- 5 La composition de caoutchouc C conforme à l'invention présente une résistance à la fatigue bien supérieure à la composition de caoutchouc témoin A ne contenant pas de poudrette (indice 130 au lieu de 100). Ce gain en résistance à la fatigue (+30%) résulte de la présence de la poudrette fonctionnalisée, puisqu'un tel gain n'est pas observé pour la composition de caoutchouc B qui contient une poudrette non fonctionnalisée (indice 119).

10

Cette amélioration significative de la résistance à la fatigue résulte vraisemblablement du gain en élasticité de la composition de caoutchouc conforme à l'invention.

REVENDICATIONS

- 5 1. Composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère diénique, une charge inorganique renforçante, un agent de couplage et une poudrette de caoutchouc dont la surface est fonctionnalisée par au moins une fonction carbamate et une fonction silanol ou silane hydrolysable.
- 10 2. Composition selon la revendication 1 dans laquelle la charge inorganique renforçante est une silice.
3. Composition de caoutchouc selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle le taux de charge inorganique renforçante est compris entre 30 et 150 pce.
- 15 4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 qui comprend en outre une charge organique renforçante, préférentiellement un noir de carbone.
5. Composition selon la revendication 4 dans laquelle le taux de charge organique renforçante est au plus égal au taux de charge inorganique renforçante.
- 20 6. Composition selon la revendication 4 ou 5 dans laquelle le taux total de charge inorganique renforçante et de charge organique renforçante est compris entre 35 et 155 pce, encore plus préférentiellement entre 40 et 150 pce.
- 25 7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans laquelle l'agent de couplage est un alcoxysilane polysulfuré.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 qui comprend 2 à 10% en masse de poudrette de caoutchouc.
- 30 9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans laquelle la poudrette de caoutchouc présente un refus massique, déterminé par la norme ASTM D5644, inférieur à 20%, plus préférentiellement inférieur à 18%, encore plus préférentiellement inférieur à 16% du poids total de la poudrette de caoutchouc sur tamis de 50 Mesh.
- 35 10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans laquelle la poudrette de caoutchouc se présente sous forme de microparticules.
11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans laquelle la poudrette de caoutchouc comprend un élastomère diénique réticulé qui représente au moins 30%,

préférentiellement au moins 40%, plus préférentiellement au moins 50% en masse du poids de la poudrette de caoutchouc, pourcentage déterminé selon la norme ASTM E1131.

5 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 dans laquelle la poudrette de caoutchouc comprend une charge renforçante.

13. Composition selon la revendication 12 dans laquelle la charge renforçante de la poudrette de caoutchouc comprend un noir de carbone ou un mélange de noirs de carbone.

10 14. Composition selon la revendication 13 dans laquelle le noir de carbone ou le mélange de noirs de carbone représente plus de 50%, préférentiellement plus de 80%, plus préférentiellement plus de 90% en masse de la charge renforçante de la poudrette de caoutchouc, encore plus préférentiellement 100% en masse de la charge renforçante de la poudrette de caoutchouc.

15 15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 dans laquelle la poudrette de caoutchouc est le produit de réaction d'une poudrette intermédiaire avec un composé monoisocyanate portant une fonction silane hydrolysable, laquelle poudrette intermédiaire est obtenue par réaction d'une poudrette de départ avec un composé hypohalogéneux.

20 16. Composition selon la revendication 15 dans laquelle le composé hypohalogéneux est préparé à partir de la réaction d'un composé N-halogénoamide et d'eau.

25 17. Composition selon la revendication 15 ou 16 dans laquelle la fonction silane hydrolysable est une fonction alcoxysilane.

18. Composition selon la revendication 17 dans laquelle le composé monoisocyanate est le 3-isocyanatopropyltriéthoxysilane.

30 19. Composition selon la revendication 17 dans laquelle le composé monoisocyanate est le 3-isocyanatopropyltriméthoxysilane.

20. Procédé pour préparer une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisée en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

35 - incorporer à un élastomère diénique, au cours d'une première étape dite non productive, une charge inorganique renforçante, un agent de couplage et une poudrette dont la surface est fonctionnalisée par au moins une fonction carbamate et une fonction silanol ou silane hydrolysable, ainsi que les autres ingrédients de la composition à l'exception du système de réticulation en malaxant thermomécaniquement le tout jusqu'à atteindre une
40 température maximale comprise entre 110 et 190°C ;

- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C ;
- incorporer ensuite, au cours d'une seconde étape dite productive un système de réticulation ;
- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 110°C.

5

21. Pneumatique comportant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 19.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/074747

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B60C1/00 C08L9/00 C08L9/06 C08L21/00 ADD.		
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.
A	DATABASE WPI Week 200663 Thomson Scientific, London, GB; AN 2006-605565 XP002698436, & JP 2006 213803 A (TOYO RUBBER IND CO LTD) 17 August 2006 (2006-08-17) abstract -----	1-21
A	US 2007/060711 A1 (PERERA K P U [US] ET AL PERERA K PRASANNA U [US] ET AL) 15 March 2007 (2007-03-15) claims 1-12; examples 1-5; table 3 -----	1-21
A	DE 202 02 826 U1 (ADSOCA AG [DE]) 18 July 2002 (2002-07-18) the whole document ----- -/--	1-21
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
4 March 2014		21/03/2014
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Höfler, Thomas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/074747

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 640 414 A1 (ZEON CORP [JP]; TOKUYAMA CORP [JP] ZEON CORP [JP]) 29 March 2006 (2006-03-29) the whole document -----	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/074747

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2006213803 A	17-08-2006	JP 4762563 B2 JP 2006213803 A	31-08-2011 17-08-2006
US 2007060711 A1	15-03-2007	CN 101263188 A EP 1971637 A1 JP 5220609 B2 JP 2009508996 A US 2007060711 A1 WO 2007035401 A1	10-09-2008 24-09-2008 26-06-2013 05-03-2009 15-03-2007 29-03-2007
DE 20202826 U1	18-07-2002	NONE	
EP 1640414 A1	29-03-2006	EP 1640414 A1 JP 4609321 B2 KR 20060041188 A US 2006143938 A1 WO 2005000957 A1	29-03-2006 12-01-2011 11-05-2006 06-07-2006 06-01-2005

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2013/074747

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B60C1/00 C08L9/00 C08L9/06 C08L21/00 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
A	DATABASE WPI Week 200663 Thomson Scientific, London, GB; AN 2006-605565 XP002698436, & JP 2006 213803 A (TOYO RUBBER IND CO LTD) 17 août 2006 (2006-08-17) abrégé	1-21
A	----- US 2007/060711 A1 (PERERA K P U [US] ET AL PERERA K PRASANNA U [US] ET AL) 15 mars 2007 (2007-03-15) revendications 1-12; exemples 1-5; tableau 3	1-21
A	----- DE 202 02 826 U1 (ADSOCA AG [DE]) 18 juillet 2002 (2002-07-18) le document en entier ----- -/-	1-21
☒ 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 4 mars 2014		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 21/03/2014
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 Höfler, Thomas

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	EP 1 640 414 A1 (ZEON CORP [JP]; TOKUYAMA CORP [JP] ZEON CORP [JP]) 29 mars 2006 (2006-03-29) le document en entier -----	1-21

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2013/074747

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2006213803 A	17-08-2006	JP 4762563 B2 JP 2006213803 A	31-08-2011 17-08-2006
US 2007060711 A1	15-03-2007	CN 101263188 A EP 1971637 A1 JP 5220609 B2 JP 2009508996 A US 2007060711 A1 WO 2007035401 A1	10-09-2008 24-09-2008 26-06-2013 05-03-2009 15-03-2007 29-03-2007
DE 20202826 U1	18-07-2002	AUCUN	
EP 1640414 A1	29-03-2006	EP 1640414 A1 JP 4609321 B2 KR 20060041188 A US 2006143938 A1 WO 2005000957 A1	29-03-2006 12-01-2011 11-05-2006 06-07-2006 06-01-2005