

(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
01 mai 2025 (01.05.2025)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2025/087902 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B60C 1/00 (2006.01) C08K 3/34 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) C08L 23/28 (2025.01)

TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS,
ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2024/079828

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(22) Date de dépôt international :
22 octobre 2024 (22.10.2024)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
FR2311517 24 octobre 2023 (24.10.2023) FR

Publiée:
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
— en noir et blanc ; la demande internationale telle que déposée était en couleur ou en échelle de gris et est disponible sur PATENTSCOPE pour téléchargement.

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

(72) Inventeurs : PAGANO, Salvatore ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN - 23, Place des Carmes-Déchaux - DCJ/PI - F35 - LADOUX, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 09 (FR). VILCOT, Delphine ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN - 23, Place des Carmes-Déchaux - DCJ/PI - F35 - LADOUX, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 09 (FR). GAIME, Laura ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN - 23, Place des Carmes-Déchaux - DCJ/PI - F35 - LADOUX, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 09 (FR).

(74) Mandataire : LOURET, Sylvain ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN - 23, Place des Carmes-Déchaux - DCJ/PI - F35 - LADOUX, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 09 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH,

(54) Title: CRUMB RUBBER COMPRISING KAOLIN

(54) Titre : POUDRETTE DE GOMME COMPORTANT DU KAOLIN

(57) Abstract: The present invention relates to a crumb rubber consisting of ground particles of tyre inner liner, which crumb rubber comprises kaolin. The crumb rubber helps to improve the tear resistance of rubber compositions containing the crumb.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une poudrette de gomme constituée de particules de gomme intérieure de pneumatique broyée, laquelle poudrette de gomme comprend du kaolin. La poudrette de gomme permet d'améliorer la résistance à la déchirure des compositions de caoutchouc contenant la poudrette.



WO 2025/087902 A1

Description

Titre de l'invention : Poudrette de gomme comportant du kaolin

- 5 [0001] L'invention est relative aux poudrettes de gomme issues de compositions de caoutchouc pour pneumatique.
- [0002] En effet, il est intéressant aujourd'hui pour les industriels du pneumatique de favoriser le recyclage des pneumatiques en fin de vie dans des pneumatiques neufs ou dans d'autres articles de caoutchouc neufs dans l'optique de diminuer l'impact environnemental de leur activité.
- 10 [0003] Il est également d'intérêt pour les industriels de trouver des solutions pour baisser les coûts des compositions de caoutchouc sans pénaliser les performances des pneumatiques ou des autres articles de caoutchouc utilisant ces compositions.
- [0004] Une façon possible de répondre à ces deux points d'intérêt est d'incorporer
15 dans les compositions de caoutchouc pour pneumatiques ou pour articles de caoutchouc des poudrettes de gomme (« rubber crumbs » en anglais) issues du broyage ou de la micronisation de compositions de caoutchouc vulcanisées. Des pneumatiques issus de ce type de procédé sont décrits dans l'état de la technique, par exemple dans le document WO2020/128255.
- 20 [0005] Les manufacturiers de pneumatiques ont parfois aussi incorporé des poudrettes de gomme issues du recyclage de pneumatiques ou de membranes de cuisson dans des compositions pour gomme intérieure de pneumatique, comme décrit dans les documents KR100943526, EP1612242 et US6730732.
- [0006] Cependant, les articles de caoutchouc, notamment les gommages intérieures de
25 pneumatique, doivent également présenter de bonnes propriétés de résistance mécanique, y compris après vieillissement. Or, de façon très surprenante, la Demanderesse a découvert que l'utilisation, dans des compositions de caoutchouc, de poudrettes de gomme spécifiques en ce qu'elles contiennent du kaolin, permet d'améliorer les propriétés de résistance à la déchirure après vieillissement des compositions ainsi obtenues.
- 30 [0007] Ainsi, un premier objet de l'invention est une poudrette de gomme constituée de particules de gomme intérieure de pneumatique broyée comprenant du kaolin.
- 35 L'invention a également pour objet une composition de caoutchouc comprenant une poudrette de gomme conforme à l'invention.
- Un autre objet de l'invention est un pneumatique comprenant une composition de caoutchouc ou une poudrette de gomme conformes à l'invention.
- L'invention a également pour objet un article de caoutchouc comprenant une

composition de caoutchouc ou une poudrette de gomme conformes à l'invention.

Description détaillée

- [0008] 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).
- [0009] L'abréviation "pce" signifie parties en poids pour cent parties d'élastomères présents dans la matrice élastomère. On entend par matrice élastomère l'ensemble des élastomères présents dans une composition de caoutchouc.
- [0010] Les composés mentionnés dans la description (typiquement les polymères, les charges, les plastifiants, les agents de couplage, le système de vulcanisation, les autres additifs...) peuvent être d'origine fossile ou biosourcés. Dans ce dernier cas, ils peuvent être, partiellement ou totalement, issus de la biomasse ou obtenus à partir de matières premières renouvelables issues de la biomasse. De la même manière, les composés mentionnés peuvent également provenir du recyclage de matériaux déjà utilisés, c'est-à-dire qu'ils peuvent être, partiellement ou totalement, issus d'un procédé de recyclage, ou encore obtenus à partir de matières premières elles-mêmes issues d'un procédé de recyclage.
- [0011] L'invention décrite plus en détail ci-après a pour objet au moins l'un des objets définis selon l'un quelconque des modes de réalisation énumérés suivants :
- 1- Poudrette de gomme constituée de particules de gomme intérieure de pneumatique broyée, laquelle poudrette de gomme comprend du kaolin.
 - 25 2- Poudrette de gomme selon le mode de réalisation 1 présentant une taille médiane en volume de particules comprise entre 50 et 500 μm , préférentiellement comprise entre 100 et 400 μm .
 - 3- Poudrette de gomme selon l'un quelconque des modes de réalisation précédents comprenant au moins 40% en masse d'un caoutchouc butyl halogéné.
 - 30 4- Poudrette de gomme selon l'un quelconque des modes de réalisation précédents comprenant de 0 à 20% en masse d'un élastomère polyisoprène, l'élastomère polyisoprène contenant préférentiellement plus de 90% en mole de liaison 1,4-cis.
 - 35 5- Poudrette de gomme selon l'un quelconque des modes de réalisation précédents dans laquelle le caoutchouc butyl halogéné est un copolymère bromé d'isobutylène et d'isoprène, un copolymère chloré d'isobutylène et d'isoprène, ou un mélange des deux.
 - 6- Poudrette de gomme selon l'un quelconque des modes de réalisation précédents comprenant une charge renforçante.

- 7- Poudrette de gomme selon le mode de réalisation 6 dans laquelle le pourcentage massique de la charge renforçante va de 10 à 40%, préférentiellement de 20 à 30%.
- 5 8- Poudrette de gomme selon l'un des modes de réalisation 6 ou 7 dans laquelle la charge renforçante comprend un noir de carbone représentant plus de 50% en masse, préférentiellement plus de 80% en masse, encore plus préférentiellement 100% en masse de la masse totale de la charge renforçante.
- 10 9- Poudrette de gomme selon l'un quelconque des modes de réalisation précédents dans laquelle le pourcentage massique du kaolin dans la poudrette de gomme va de 3 à 30%, préférentiellement de 5 à 20%.
- 10- Poudrette de gomme selon l'un quelconque des modes de réalisation précédents comprenant un système de vulcanisation.
- 11- Composition de caoutchouc comprenant une poudrette de gomme selon l'un quelconque des modes de réalisation précédents.
- 15 12- Pneumatique comprenant une composition de caoutchouc selon le mode de réalisation 11 ou une poudrette de gomme selon l'un quelconque des modes de réalisation 1 à 10.
- 20 13- Article de caoutchouc comprenant une composition de caoutchouc selon le mode de réalisation 11 ou une poudrette de gomme selon l'un quelconque des modes de réalisation 1 à 10.

Poudrette de gomme

- [0012] L'invention a pour premier objet une poudrette de gomme.
- [0013] Il est rappelé que les poudrettes de gomme se présentent généralement sous la forme de granulés (ou granulats), éventuellement mis sous forme d'une plaque
- 25 de caoutchouc. Le plus souvent les poudrettes de gomme sont un produit de recyclage des matériaux : elles sont issues d'un broyage, notamment d'une micronisation, de compositions de caoutchouc cuites déjà utilisées pour une première application, par exemple en tant que membranes de cuisson de pneumatiques (comme dans le document US6730732) ou en tant que pneumatiques arrivés en fin de vie (comme dans le document KR100943526). Peut convenir
- 30 comme méthode de broyage de compositions de caoutchouc toute méthode ou procédé qui ne dégrade pas la gomme pendant le broyage. On pourra par exemple choisir une méthode de broyage en présence d'eau telle que celles décrites dans les documents US4374573, US4714201, US5238194 et
- 35 US5411215 : une telle méthode permet de conserver la température de la gomme à un niveau suffisamment faible pour éviter la réversion, c'est-à-dire la dégradation du réseau de réticulation de la gomme. Une méthode de broyage cryogénique peut également être utilisée. Selon la distribution de taille d'objets obtenue, la poudrette de gomme obtenue par les procédés cités peut subir une

étape supplémentaire de tamisage de sorte à maîtriser cette distribution. Le tamisage peut être réalisé par différentes technologies (vibration, centrifugation, aspiration) connues de l'homme de l'art. Les poudrettes de gomme issues du procédé de broyage se présentent généralement sous la forme de microparticules. 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 anisotropes, de quelques dizaines ou centaines de microns.

[0014] Selon un mode de réalisation de l'invention, la poudrette de gomme conforme à l'invention se présente sous la forme de microparticules ayant préférentiellement une taille médiane en volume comprise entre 50 et 500 μm , préférentiellement entre 100 et 400 μm . Ces plages de taille de particules peuvent s'appliquer à l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention.

Gomme intérieure de pneumatique

[0015] Une caractéristique essentielle de la poudrette de gomme conforme à l'invention est d'être constituée de particules de gomme intérieure de pneumatique broyée. En d'autres termes, les éléments constitutifs de la poudrette de gomme sont des particules de gomme intérieure de pneumatique. La poudrette de gomme utile aux besoins de l'invention peut alors être fabriquée par un procédé qui consiste à récupérer de la gomme intérieure de pneumatique, puis à broyer ou microniser cette gomme intérieure au moyen d'un procédé tel que décrit précédemment.

[0016] La composition d'une poudrette de gomme utile aux besoins de l'invention est typiquement une composition de caoutchouc vulcanisée constitutive d'une gomme intérieure.

[0017] De manière bien connue, une composition de caoutchouc pour gomme intérieure d'un pneumatique, ci-après dénommée composition de caoutchouc pour gomme intérieure, comprend un élastomère butyl halogéné. L'élastomère butyl halogéné représente typiquement de 40% à 75% en masse, préférentiellement de 50% à 75% en masse de la masse totale d'une composition de caoutchouc pour gomme intérieure. Une composition de caoutchouc pour gomme intérieure peut également contenir du caoutchouc naturel. Le caoutchouc naturel représente alors moins de 20% en masse de la masse totale d'élastomère dans une composition de caoutchouc pour gomme intérieure.

[0018] Une composition de caoutchouc pour gomme intérieure contient aussi une charge renforçante qui contient du noir de carbone, la charge renforçante représentant alors typiquement de 10% à 50% en masse de la masse totale d'une composition de caoutchouc pour gomme intérieure.

[0019] Une composition de caoutchouc pour gomme intérieure contient également un système de vulcanisation, c'est-à-dire un système à base de soufre (ou d'un

donneur de soufre) et d'un accélérateur primaire de vulcanisation. Dans une composition de caoutchouc pour gomme intérieure, le soufre est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 5 parties en poids pour 100 parties en poids de la composition pour gomme intérieure. L'accélérateur primaire de vulcanisation est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 5 pce. A ce système de vulcanisation de base peuvent s'ajouter divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique ou composés équivalents, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine), ou encore des retardateurs de vulcanisation connus. On peut citer à titre d'accélérateur (primaire ou secondaire) de vulcanisation tout composé susceptible d'agir comme accélérateur de vulcanisation des élastomères diéniques en présence de soufre, notamment des accélérateurs du type thiazoles ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de types sulfénamides, thiurames, dithiocarbamates, dithiophosphates, thiourées et xanthates. Le système de vulcanisation d'une composition de caoutchouc pour gomme intérieure ne comporte pas de résine de cuisson, telle que les résines phénoliques.

[0020] Comme la composition de caoutchouc des particules constitutives de la poudrette de gomme utile aux besoins de l'invention est une composition de caoutchouc d'une gomme intérieure, elle ne contient pas non plus de résine de cuisson, telle que les résines phénoliques. Par conséquent, elle ne doit pas être confondue avec une composition de caoutchouc pour membrane de cuisson expansible (en anglais *bladder*) qui contient comme agent de réticulation une résine de cuisson, notamment phénolique.

Kaolin

25 [0021] La poudrette de gomme conforme à l'invention a pour caractéristique essentielle de contenir du kaolin. Le kaolin ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) est une charge minérale lamellaire non renforçante appartenant à la famille des phyllosilicates naturels.

[0022] Selon un mode de réalisation de l'invention, le kaolin représente de 3 à 30% en masse, préférentiellement de 5 à 20% en masse de la masse totale de la poudrette de gomme conforme à l'invention. Ces plages de pourcentage massique de kaolin dans la poudrette de gomme conforme à l'invention peuvent s'appliquer à l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention.

Elastomère

35 [0023] De façon usuelle, on utilise indifféremment dans le texte les termes « élastomère » et « caoutchouc » qui sont interchangeables.

[0024] Selon un mode de réalisation de l'invention, la poudrette de gomme conforme à l'invention contient un caoutchouc butyl halogéné. Le caoutchouc butyl halo-

géné peut être utilisé seul ou en mélange avec un ou plusieurs autres élastomères diéniques.

5 [0025] Par caoutchouc butyl, on entend un copolymère d'isobutylène et d'un 1,3-diène, notamment un copolymère d'isobutylène et d'isoprène, ainsi que les dérivés halogénés, en particulier généralement bromés ou chlorés, de ces copolymères.

10 [0026] Les caoutchoucs butyls sont bien connus de l'homme de l'art notamment pour leur propriété d'imperméabilité à l'air. Généralement, les copolymères d'isobutylène et d'un 1,3-diène, notamment d'isoprène, contiennent 1 à 5% en mole d'unités diéniques, notamment isopréniques, et présentent une viscosité Mooney (ML 1+8 à 125°C) de 30 à 60. Les copolymères halogénés d'isobutylène et d'un 1,3-diène, notamment d'isoprène, présentent généralement un taux d'halogène de 1 à 4% en masse de la masse de copolymère.

15 [0027] On citera à titre d'exemples de caoutchoucs butyls halogénés convenant particulièrement à la réalisation de l'invention les caoutchoucs bromo-butyls tels que le copolymère bromé d'isobutylène et d'isoprène (BIIR), les caoutchoucs chlorobutyls tels que le copolymère chloré d'isobutylène et d'isoprène (CIIR) et les mélanges de ces caoutchoucs.

20 [0028] Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, le caoutchouc butyl halogéné est préférentiellement un copolymère bromé d'isobutylène et d'isoprène, un copolymère chloré d'isobutylène et d'isoprène, ou un mélange des deux.

25 [0029] Par élastomère "diénique", qu'il soit naturel ou synthétique, doit être compris de manière connue un élastomère constitué au moins en partie (c'est-à-dire, un homopolymère ou un copolymère) d'unités monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non). Comme élastomères diéniques pouvant convenir, on citera notamment les élastomères diéniques usuellement utilisés dans les compositions de caoutchouc destinées à la fabrication de pneumatiques, tels que les polyisoprènes, les polybutadiènes, les copolymères d'isoprène, les copolymères de butadiène tels que les copolymères de butadiène et de styrène.

30 [0030] Selon un mode de réalisation de l'invention, la poudrette de gomme conforme à l'invention comporte de 0 à 20% en masse d'un élastomère diénique différent d'un caoutchouc butyl halogéné et choisi dans le groupe constitué par les polyisoprènes, les polybutadiènes, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et leurs mélanges, pourcentage massique calculé par rapport à la masse totale de la poudrette de gomme. Préférentiellement, l'élastomère diénique est un élastomère polyisoprène et, de manière encore plus préférentielle, l'élastomère diénique est un élastomère polyisoprène qui contient plus de 90%
40 en mole de liaison 1,4-cis. Ces plages préférentielles de pourcentage massique

d'élastomère dans la poudrette de gomme conforme à l'invention et de pourcentage molaire de liaison 1,4-cis dans l'élastomère polyisoprène ainsi que ces choix préférentiels d'élastomère diénique peuvent s'appliquer à l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention.

- 5 [0031] Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, le pourcentage massique de caoutchouc butyl halogéné dans la poudrette de gomme conforme à l'invention est préférentiellement supérieur ou égal à 40%, pourcentage massique calculé par rapport à la masse totale de la poudrette de gomme. De préférence, le seul autre caoutchouc présent dans la poudrette de gomme utile aux
10 besoins de l'invention est le caoutchouc naturel.

Charge

- [0032] Selon un mode de réalisation de l'invention, la poudrette de gomme conforme à l'invention comprend au moins une charge renforçante. On peut utiliser tout type de charge dite renforçante, connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable notamment pour la fabrication de pneumatiques, par exemple une charge organique renforçante telle que du noir de carbone, une charge inorganique renforçante telle que de la silice ou encore un mélange de ces deux types de charges.

- 15 [0033] Selon un mode de réalisation de l'invention, le pourcentage massique de la charge renforçante dans la poudrette de gomme conforme à l'invention va de 10 à 40%, préférentiellement de 20 à 30%, pourcentage massique calculé par rapport à la masse totale de la poudrette de gomme.

- [0034] Selon un mode de réalisation de l'invention, la charge renforçante comprend du noir de carbone. Comme noirs de carbone peuvent convenir tous les noirs de carbone, notamment les noirs conventionnellement utilisés dans les pneumatiques. Ces noirs de carbone peuvent être utilisés à l'état isolé, tels que disponibles commercialement, ou sous toute autre forme, par exemple comme support de certains des additifs de caoutchouterie utilisés.

- 20 [0035] Selon un mode de réalisation de l'invention où la charge renforçante comprend du noir de carbone, le noir de carbone représente plus de 50% en masse, préférentiellement plus de 80% en masse, encore plus préférentiellement 100% en masse de la charge renforçante de la poudrette de gomme conforme à l'invention. Dans ce mode de réalisation encore plus préférentiel, la charge renforçante est composée uniquement de noir de carbone, qui est la seule charge renforçante présente dans la poudrette de gomme.

Système de vulcanisation

- 25 [0036] Selon un mode de réalisation de l'invention, la poudrette de gomme conforme à l'invention comporte un système de vulcanisation, c'est-à-dire un système de

5 réticulation à base de soufre (ou d'un agent donneur de soufre) et d'un accélérateur primaire de vulcanisation. A ce système de vulcanisation de base peuvent s'ajouter divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique ou composés équivalents, dérivés
10 guanidiques (en particulier diphénylguanidine), ou encore des retardateurs de vulcanisation connus. On peut citer à titre d'accélérateur (primaire ou secondaire) de vulcanisation tout composé susceptible d'agir comme accélérateur de vulcanisation des élastomères diéniques en présence de soufre, notamment des accélérateurs du type thiazoles ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de
15 types sulfénamides, thiurames, dithiocarbamates, dithiophosphates, thiourées et xanthates. Le soufre est utilisé dans la poudrette de gomme à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 12% massique de la masse totale d'élastomère de la poudrette de gomme, en particulier entre 0,5 et 5% massique de la masse totale d'élastomère de la poudrette de gomme. L'accélérateur primaire de vulcanisation est utilisé dans la poudrette de gomme à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10% massique, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 5,0% massique de la masse totale d'élastomère de la poudrette de gomme. Ces plages préférentielles relatives aux taux de soufre et d'accélérateur peuvent s'appliquer à l'un quelconque des modes de réalisation.

20 *Autres additifs*

[0037] La poudrette de gomme 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
25 des plastifiants, des lubrifiants, des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue et les mélanges de tels composés.

Autres objets de l'invention

[0038] La composition de caoutchouc conforme à l'invention a pour caractéristique essentielle de comprendre la poudrette de gomme conforme à l'invention, par
30 exemple à hauteur de 5 à moins de 40 pce. Elle peut être fabriquée dans des mélangeurs appropriés, en utilisant généralement deux phases de préparation successives bien connues de l'homme du métier : une première phase de travail ou malaxage thermomécanique à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 90°C et 150°C, de préférence entre 100°C et 130°C,
35 suivie d'une seconde phase de travail mécanique jusqu'à une plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre 40°C et 100°C, phase de finition et d'homogénéisation de la composition de caoutchouc. La composition de caoutchouc conforme à l'invention peut être aussi bien à l'état cru (avant réticulation ou vulcanisation) qu'à l'état cuit (après réticulation ou

vulcanisation).

- [0039] L'invention concerne aussi un pneumatique ou tout autre article de caoutchouc comportant une composition de caoutchouc ou une poudrette de gomme conformes à l'invention, lequel pneumatique ou article de caoutchouc est tant à l'état cru qu'à l'état cuit. Dans la présente invention, on entend par pneumatique (en anglais « tyre ») un bandage pneumatique ou non pneumatique. Un bandage pneumatique comporte usuellement deux bourrelets destinés à entrer en contact avec une jante, un sommet composé d'au moins une armature de sommet et une bande de roulement, deux flancs, le pneumatique étant renforcé par une armature de carcasse ancrée dans les deux bourrelets. Un bandage non-pneumatique, quant à lui, comporte usuellement une base, conçue par exemple pour le montage sur une jante rigide, une armature de sommet, assurant la liaison avec une bande de roulement et une structure déformable, tels que des rayons, nervures ou alvéoles, cette structure étant disposée entre la base et le sommet. De tels bandages non-pneumatiques ne comprennent pas nécessairement de flanc. Des bandages non-pneumatiques sont décrits par exemples dans les documents WO 03/018332 et FR2898077. Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, le pneumatique selon l'invention est préférentiellement un bandage pneumatique.
- [0040] 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.

Exemples

Mesures et tests utilisés

- [0041] *Détermination des propriétés de résistance à la déchirure des compositions de caoutchouc*
- [0042] La force à rupture en déchirabilité par unité d'épaisseur (ci-après notée F_{RDz} et exprimée en N/mm d'épaisseur) et l'allongement à rupture en déchirabilité (ci-après noté A_{RDz} et exprimé en %) sont mesurés sur une éprouvette étirée à 500 mm/min pour provoquer la rupture de l'éprouvette sur une machine dynamométrique pour essais de traction, équipée d'un système de mesure et d'acquisition de la force et du déplacement de la traverse mobile. L'éprouvette de traction est constituée par une plaque de caoutchouc de forme parallélépipédique, d'épaisseur égale à 2.5 mm, de longueur égale à 145 mm et de largeur égale à 10 mm. Avant le démarrage du test, trois entailles très fines perpendiculaires à la longueur de l'éprouvette sont réalisées à l'aide d'une lame de rasoir sur une profondeur de 3 mm, sur un bord de l'éprouvette, l'une au milieu et les deux autres de part et d'autre de la première et distantes de celle-ci de 6 mm. On détermine F_{RDz} comme étant la force (exprimée en N par mm d'épaisseur de l'éprouvette) à exercer pour obtenir la rupture et on mesure A_{RDz} comme étant

l'allongement (exprimé en %) à appliquer à l'éprouvette pour obtenir la rupture. Le test a été conduit à l'air, à une température de 100°C. On calcule le coefficient de déchirabilité (exprimé en N/mm) comme le produit de F_{RDz} et de A_{RDz} . Des valeurs élevées traduisent une bonne cohésion de la composition de caoutchouc bien que présentant des amorces de fissure.

Dans les exemples ci-dessous, les mesures ont été réalisées à la fois sur des éprouvettes de traction « neuves », c'est-à-dire n'ayant subi aucun vieillissement préalable, et sur des éprouvettes ayant été soumises à un vieillissement thermo-oxydant pendant 21 jours dans l'air à 77°C avant traction.

Les résultats sont indiqués en base 100 : une valeur arbitraire de 100 est donnée pour le coefficient de déchirabilité du témoin, un résultat supérieur à 100 indique des propriétés de résistance à la déchirure améliorées par rapport au témoin.

[0043] *Détermination de la taille des particules de poudrettes de gomme*

[0044] La distribution en volume de taille des particules de poudrette de gomme peut être mesurée par granulométrie laser, sur un appareil de type mastersizer 3000 de la société Malvern. Un traitement de 1 min par ultra-sons est réalisé préalablement à la mesure afin de garantir la bonne dispersion. La mesure est réalisée en voie liquide : les particules de la poudrette de gomme sont dispersées dans l'alcool. La mesure est réalisée conformément à la norme ISO-13320-1 et permet, à partir de la détermination des angles de diffraction du laser par les particules de la poudrette de gomme, de déterminer notamment le D10 et le D50, c'est-à-dire le diamètre en dessous duquel respectivement 10% en volume et 50% en volume de la population totale de particules est présente.

Préparation des compositions de caoutchouc

[0045] Quatre compositions de caoutchouc C1, C2, C3 et C4 sont préparées. Les formulations (en pce) de ces compositions sont décrites dans le Tableau 1.

[0046] Les compositions de caoutchouc C3 et C4 sont conformes à l'invention ; les compositions de caoutchouc C1 et C2 sont non conformes à l'invention.

Les compositions de caoutchouc C1, C2, C3 et C4 contiennent toutes les quatre une poudrette de gomme constituée de gomme intérieure de pneumatique broyée. Les compositions de caoutchouc C1 et C2, non conformes à l'invention, comportent respectivement 10 et 30 pce d'une poudrette de gomme de composition A (donnée dans le Tableau 2) qui ne contient pas de kaolin et est donc non conforme à l'invention ; les compositions de caoutchouc C3 et C4, conformes à l'invention, comportent respectivement 10 et 30 pce d'une poudrette de gomme de composition B (donnée dans le Tableau 2) qui contient du kaolin et est conforme à l'invention.

[0047] Les résultats sont considérés en comparant les propriétés de C1 (non conforme à l'invention) et C3 (conforme à l'invention) d'une part, et ceux de C2 (non

conforme à l'invention) et C4 (conforme à l'invention) d'autre part.

[0048] On procède pour les essais de la manière suivante : on introduit dans un mélangeur interne, rempli à 70% en volume et dont la température initiale de cuve est d'environ 40°C, le caoutchouc butyl halogéné dans un premier temps, puis la charge renforçante, la poudrette de gomme, le système de vulcanisation ainsi que les autres additifs de la composition de caoutchouc. On conduit alors un travail thermomécanique en une étape, qui dure au total environ 3 à 4 minutes, jusqu'à atteindre une température maximale de « tombée » de 115°C.

[0049] On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit sur un mélangeur externe (outil à cylindres) à 30°C, en malaxant le tout afin d'homogénéiser le mélange pendant un temps approprié (par exemple entre 5 et 12 min).

Les compositions ainsi obtenues sont ensuite calandrées sous la forme de plaques (épaisseur de 2 à 3 mm) ou fines feuilles de caoutchouc pour la mesure de leurs propriétés physiques ou mécaniques après vulcanisation pendant 20 min à 150 °C.

Propriétés des compositions de caoutchouc

[0050] Les propriétés des compositions de caoutchouc C1, C2, C3 et C4 sont données en base 100 par rapport à C1 dans le Tableau 3.

[0051] La composition de caoutchouc C3 contient le même taux de poudrette de gomme que la composition de caoutchouc C1, mais la poudrette de gomme comprise dans C3 comporte du kaolin (poudrette de gomme de composition B), contrairement à celle de la composition de caoutchouc C1 qui n'en comporte pas (poudrette de gomme de composition A). C3 est donc conforme à l'invention et présente une résistance à la déchirure 17% plus élevée que celle de la composition de caoutchouc C1, qui elle est non conforme à l'invention.

De même, la composition de caoutchouc C4 contient le même taux de poudrette de gomme que la composition de caoutchouc C2, mais la poudrette de gomme comprise dans C4 comporte du kaolin (poudrette de gomme de composition B) contrairement à celle de la composition de caoutchouc C2 qui n'en comporte pas (poudrette de gomme de composition A). C4 est donc conforme à l'invention et présente une résistance à la déchirure plus élevée que celle de la composition de caoutchouc C2, qui elle est non conforme à l'invention.

[0052] Les résultats obtenus montrent donc que la poudrette de gomme conforme à l'invention permet bien ici de résoudre le problème technique, en ce qu'elle permet d'obtenir des compositions de caoutchouc aux propriétés de résistance à la déchirure après vieillissement bien meilleures que celles des compositions de caoutchouc comprenant une poudrette non conforme à l'invention. Ce résultat est d'autant plus surprenant que, avant vieillissement, les compositions de caoutchouc comprenant des poudrettes conformes à l'invention ne présentent

pas des propriétés de résistance à la déchirure meilleures que celles des compositions de caoutchouc comprenant des poudrettes non conformes à l'invention.

5

Tableau 1

	C1	C2	C3	C4
Elastomère (1)	100	100	100	100
Noir de carbone (2)	40	40	40	40
Kaolin (3)	20	20	20	20
Acide stéarique (4)	1.5	1.5	1.5	1.5
Oxyde de zinc (5)	1.5	1.5	1.5	1.5
Lubrifiant (6)	2	2	2	2
Accélérateur (7)	1.2	1.2	1.2	1.2
Soufre	1.5	1.5	1.5	1.5
Poudrette de gomme 1 (8)	10	30	0	0
Poudrette de gomme 2 (9)	0	0	10	30

- 10 (1) Butyl bromé X-Butyl™ BB2030 de la société ARLANXEO
 (2) N770 grade ASTM de la société ORION
 (3) Kaolin naturel grade Argirec B24 de la société IMERYS
 (4) Acide stéarique de la société UMICORE
 (5) Oxyde de zinc de la société UMICORE
 15 (6) Struktol 40MS de la société STRUKTOL
 (7) Accélérateur disulfure de 2-mercaptobenzothiazole (« MBTS ») de la société Solutia
 (8) Microparticules de gomme interne vulcanisée de composition A de taille médiane 280 µm
 20 (9) Microparticules de gomme interne vulcanisée de composition B de taille médiane 280 µm

Tableau 2

	A	B
Elastomère (1)	100	100
Noir de carbone (2)	50	40
Kaolin (3)	0	20
Acide stéarique (4)	1.5	1.5
Oxyde de zinc (5)	1.5	1.5
Lubrifiant (6)	2	2
Accélérateur (7)	1.2	1.2
Soufre	1.5	1.5

Tableau 3

	C1	C2	C3	C4
Coefficient de déchirabilité à neuf [N/mm]	100	92	100	89
Coefficient de déchirabilité après vieillissement [N/mm]	100	117	119	130

Revendications

- [Revendication 1] Poudrette de gomme constituée de particules de gomme intérieure de pneumatique broyée, laquelle poudrette de gomme comprend du kaolin.
- 5 [Revendication 2] Poudrette de gomme selon la revendication 1 présentant une taille médiane en volume de particules comprise entre 50 et 500 μm , préférentiellement comprise entre 100 et 400 μm .
- [Revendication 3] Poudrette de gomme selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant au moins 40% en masse d'un caoutchouc butyl halogéné.
- 10 [Revendication 4] Poudrette de gomme selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant de 0 à 20% en masse d'un élastomère polyisoprène, l'élastomère polyisoprène contenant préférentiellement plus de 90% en mole de liaison 1,4-cis.
- 15 [Revendication 5] Poudrette de gomme selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le caoutchouc butyl halogéné est un copolymère bromé d'isobutylène et d'isoprène, un copolymère chloré d'isobutylène et d'isoprène, ou un mélange des deux.
- [Revendication 6] Poudrette de gomme selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant une charge renforçante.
- 20 [Revendication 7] Poudrette de gomme selon la revendication 6 dans laquelle le pourcentage massique de la charge renforçante va de 10 à 40%, préférentiellement de 20 à 30%.
- [Revendication 8] Poudrette de gomme selon l'une des revendications 6 ou 7 dans laquelle la charge renforçante comprend un noir de carbone représentant plus de 50% en masse, préférentiellement plus de 80% en masse, encore plus préférentiellement 100% en masse de la masse totale de la charge renforçante.
- 25 [Revendication 9] Poudrette de gomme selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le pourcentage massique du kaolin dans la poudrette de gomme va de 3 à 30%, préférentiellement de 5 à 20%.
- 30 [Revendication 10] Poudrette de gomme selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant un système de vulcanisation.
- [Revendication 11] Composition de caoutchouc comprenant une poudrette de gomme selon l'une quelconque des revendications précédentes.
- 35

[Revendication 12] Pneumatique comprenant une composition de caoutchouc selon la revendication 11 ou une poudrette de gomme selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

5 [Revendication 13] Article de caoutchouc comprenant une composition de caoutchouc selon la revendication 11 ou une poudrette de gomme selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2024/079828

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**B60C 1/00**(2006.01)i; **C08K 3/04**(2006.01)i; **C08K 3/34**(2006.01)i; **C08L 23/28**(2025.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B60C; C08K; 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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0678549 A1 (SUMITOMO RUBBER IND [JP]) 25 October 1995 (1995-10-25) page 3, lines 43-45 page 4; table 1 page 5, lines 3-4	1-13
A	WO 2018115720 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 28 June 2018 (2018-06-28) paragraph [0055] examples table 1	1-13
A	WO 2023121652 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; FINEFROCK SCOTT [US] ET AL.) 29 June 2023 (2023-06-29) paragraphs [0071], [0093], [0094], [0102]	1-13



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

13 January 2025

Date of mailing of the international search report

23 January 2025

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands (Kingdom of the)

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

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

Authorized officer

Behm, Sonja

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2024/079828

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
EP	0678549	A1	25 October 1995	DE	69521827	T2	15 November 2001
				EP	0678549	A1	25 October 1995
				US	5591794	A	07 January 1997
WO	2018115720	A1	28 June 2018	CN	110087901	A	02 August 2019
				EP	3558713	A1	30 October 2019
				FR	3060591	A1	22 June 2018
				US	2020131342	A1	30 April 2020
				WO	2018115720	A1	28 June 2018
				WO	2023121652	A1	29 June 2023
WO	2023121652	A1	29 June 2023	CN	118591587	A	03 September 2024
				EP	4453084	A1	30 October 2024
				WO	2023121652	A1	29 June 2023

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2024/079828

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B60C1/00 C08K3/04 C08K3/34 C08L23/28 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 C08K 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		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 678 549 A1 (SUMITOMO RUBBER IND [JP]) 25 octobre 1995 (1995-10-25) page 3, lignes 43-45 page 4; tableau 1 page 5, lignes 3-4 -----	1 - 13
A	WO 2018/115720 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 28 juin 2018 (2018-06-28) alinéa [0055] exemples tableau 1 -----	1 - 13
A	WO 2023/121652 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; FINEFROCK SCOTT [US] ET AL.) 29 juin 2023 (2023-06-29) alinéas [0071], [0093], [0094], [0102] -----	1 - 13
☐ 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 13 janvier 2025		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 23/01/2025
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 Behm, Sonja

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2024/079828

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0678549	A1	25-10-1995	DE 69521827 T2	15-11-2001
			EP 0678549 A1	25-10-1995
			US 5591794 A	07-01-1997

WO 2018115720	A1	28-06-2018	CN 110087901 A	02-08-2019
			EP 3558713 A1	30-10-2019
			FR 3060591 A1	22-06-2018
			US 2020131342 A1	30-04-2020
			WO 2018115720 A1	28-06-2018

WO 2023121652	A1	29-06-2023	CN 118591587 A	03-09-2024
			EP 4453084 A1	30-10-2024
			WO 2023121652 A1	29-06-2023
