

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ COMPOSITION DE CAOUTCHOUC À BASE D'UN NOIR DE CARBONE DE PYROLYSE ET D'UNE RÉSINE ÉPOXYDE.

②② Date de dépôt : 04.10.22.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

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

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 05.04.24 Bulletin 24/14.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 23.08.24 Bulletin 24/34.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : RIOU Aline, BONNETTE Fabien et
BONNEVIDE Marine.

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

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



Description

Titre de l'invention : COMPOSITION DE CAOUTCHOUC À BASE D'UN NOIR DE CARBONE DE PYROLYSE ET D'UNE RÉSINE ÉPOXYDE

Domaine technique de l'invention

[0001] La présente invention est relative à des compositions de caoutchouc destinées notamment à la fabrication de pneumatiques ou de produits semi-finis pour pneumatiques. La présente invention a également pour objet un article de caoutchouc fini ou semi-fini comprenant une composition de caoutchouc selon l'invention, ainsi qu'un bandage pneumatique ou non pneumatique comprenant au moins une composition de caoutchouc selon l'invention.

Art antérieur

[0002] Il est connu d'utiliser dans certaines parties des bandages pneumatiques, des compositions de caoutchouc présentant une forte rigidité lors de faibles déformations du bandage pneumatique comme présentées dans la demande WO 02/10269. La résistance aux faibles déformations est une des propriétés que doit présenter un bandage pneumatique pour répondre aux sollicitations auxquelles il est soumis.

[0003] Cette rigidification peut être obtenue en augmentant le taux de charge renforçante ou en incorporant certaines résines renforçantes dans les compositions de caoutchouc constitutives des parties du bandage pneumatique.

[0004] Les résines renforçantes classiquement utilisées pour augmenter la rigidité des compositions de caoutchouc sont des résines renforçantes à base d'un système accepteur/donneur de méthylène. Les termes « accepteur de méthylène » et « donneur de méthylène » sont bien connus de l'homme du métier et largement utilisés pour désigner des composés aptes à réagir ensemble pour générer par condensation une résine renforçante selon un réseau tridimensionnel qui vient se superposer, s'interpénétrer avec le réseau charge renforçante/élastomère d'une part et avec le réseau élastomère/soufre d'autre part (si l'agent de réticulation est le soufre). Classiquement, l'accepteur de méthylène est une résine phénolique. Des résines phénoliques novolacs, ont déjà été utilisées dans des compositions de caoutchouc, notamment destinées à des bandages pneumatiques ou des bandes de roulement de bandages pneumatiques, pour des applications aussi variées qu'adhésion ou renforcement : on se reportera par exemple au brevet EP 0 649 446 B1.

[0005] À l'accepteur de méthylène précédemment décrit, on associe un agent durcisseur, apte à le réticuler ou durcir, encore appelé communément « donneur de méthylène » ou simplement « durcisseur ». La réticulation de la résine est alors provoquée lors de la

cuisson de la matrice de caoutchouc, par formation de ponts méthylène entre les carbones en positions ortho et para des noyaux phénoliques de la résine et le donneur de méthylène, créant ainsi un réseau de résine tridimensionnel.

[0006] La demande WO 2011/045342 décrit des compositions de caoutchouc comprenant un couple résine époxyde avec un durcisseur aminé. Ces compositions, outre l'avantage de s'affranchir de la formation de formaldéhyde, présentent après réticulation des rigidités supérieures aux compositions conventionnelles tout en conservant une résistance au roulement acceptable. La demande WO 2018/002538 décrit des compositions de caoutchouc comprenant une résine époxyde et un durcisseur aminé comprenant au moins deux fonctions amines primaires situées sur au moins un cycle aromatique à six atomes qui visent à améliorer le compromis entre processabilité, en particulier le temps de grillage, et rigidité par rapport aux compositions de caoutchouc connues.

[0007] Afin de minimiser l'impact environnemental de la fabrication des articles de caoutchouc, en particulier des bandages pneumatiques, de nouvelles charges renforçantes issues du recyclage d'articles de caoutchouc ont été développées. Ces noirs de carbone dits « de pyrolyse » présentent des propriétés de renforcement. Cependant, du fait de leur nature, différente des noirs de carbone produits directement à partir de ressources fossiles, dits « noirs ASTM », les interactions entre les noirs de carbone de pyrolyse et les autres composants des compositions de caoutchouc et leur impact sur les performances des articles de caoutchouc sont encore mal définis.

[0008] Il est toujours souhaitable d'améliorer encore les propriétés des compositions de caoutchouc, et notamment le compromis entre rigidité et pertes hystérétiques, sans dégrader les propriétés à cru de ces compositions, tout en minimisant l'impact environnemental de ces compositions.

[0009] De manière inattendue, la Demanderesse a découvert lors de ses recherches que la combinaison d'une résine époxyde et d'un noir de carbone de pyrolyse permet d'améliorer la rigidité aux faibles déformations et les pertes hystérétiques d'une composition de caoutchouc en ne dégradant pas les propriétés à cru, en particulier la viscosité des compositions, tout en minimisant l'impact environnemental de telles compositions.

Description détaillée de l'invention

[0010] L'invention a pour objet une composition de caoutchouc à base d'au moins :

[0011] - un élastomère diénique ;

[0012] - une charge renforçante comprenant du noir de carbone de pyrolyse ;

[0013] - un système de réticulation ;

[0014] - entre 1 et 30 pce d'une résine époxyde ;

[0015] - entre 0,5 et 15 pce d'un durcisseur.

Définitions

[0016] Les composés comprenant du carbone mentionnés dans la description peuvent être d'origine fossile ou biosourcés. Dans ce dernier cas, ils peuvent être, partiellement ou totalement, issus de la biomasse ou obtenus à partir de matières premières renouvelables issues de la biomasse. Sont concernés notamment les polymères, les plastifiants, les charges, etc.

Élastomères diéniques

[0017] La composition de caoutchouc selon l'invention comprend au moins un élastomère diénique. Par élastomère du type diénique, on rappelle que doit être entendu un élastomère qui est issu au moins en partie (i.e. un homopolymère ou un copolymère) de monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

[0018] 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% (% en moles)). Les élastomères diéniques compris dans la composition de caoutchouc selon l'invention sont préférentiellement essentiellement insaturés.

[0019] On entend particulièrement par élastomère diénique susceptible d'être utilisé dans les compositions de caoutchouc conformes à l'invention :

- a. tout homopolymère d'un monomère diène, conjugué ou non, ayant de 4 à 18 atomes de carbone ;
- b. tout copolymère d'un diène, conjugué ou non, ayant de 4 à 18 atomes de carbone et d'au moins un autre monomère.

[0020] L'autre monomère peut être l'éthylène, une oléfine ou un diène, conjugué ou non.

[0021] À titre de diènes conjugués conviennent les diènes conjugués ayant de 4 à 12 atomes de carbone, en particulier les 1,3-diènes, tels que notamment le 1,3-butadiène et l'isoprène.

[0022] À titre d'oléfines conviennent les composés vinylaromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone et les α -monooléfines aliphatiques ayant de 3 à 12 atomes de carbone.

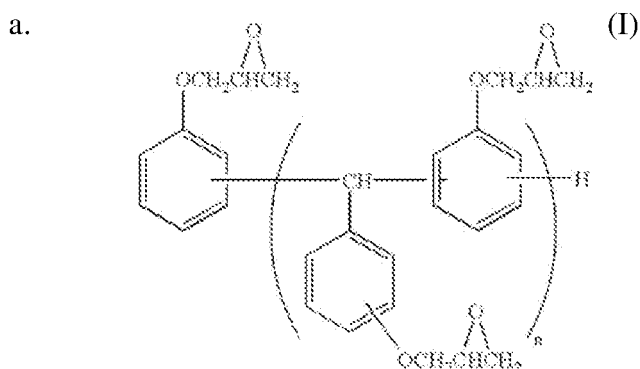
[0023] À titre de composés vinylaromatiques conviennent par exemple le styrène, l'ortho-,

méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène.

- [0024] À titre d' α -monooléfines aliphatiques conviennent notamment les α -monooléfines aliphatiques acycliques ayant de 3 à 18 atomes de carbone.
- [0025] L'élastomère diénique est de préférence un élastomère diénique du type fortement insaturé, en particulier un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les polybutadiènes (BR), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. De tels copolymères sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR), les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR), les copolymères d'éthylène-butadiène (EBR) et les mélanges de tels copolymères.
- [0026] Les élastomères diéniques ci-dessus peuvent être par exemple à blocs, statistiques, séquencés, microséquencés, et être préparés en dispersion ou en solution ; ils peuvent être couplés et/ou étoilés ou encore fonctionnalisés avec un agent de couplage et/ou d'étoilage ou de fonctionnalisation, par exemple époxydés.
- [0027] De manière préférée, la composition de caoutchouc selon l'invention comprend au moins 50 pce, préférentiellement au moins 70 pce, de manière préférée au moins 90 pce d'au moins un élastomère isoprénique. Dans un mode très préféré, la composition élastomérique du composite selon l'invention comprend 100 pce d'au moins un élastomère isoprénique.
- [0028] Par "élastomère isoprénique", on entend un homopolymère ou un copolymère d'isoprène, en d'autres termes un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR) qui peut être plastifié ou peptisé, les polyisoprènes de synthèse (IR), les différents copolymères d'isoprène, en particulier les copolymères d'isoprène-styrène (SIR), d'isoprène-butadiène (BIR) ou d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR), et les mélanges de ces élastomères.
- [0029] De manière préférée, l'élastomère isoprénique est choisi dans le groupe constitué par les polyisoprènes de synthèse, le caoutchouc naturel, les copolymères d'isoprène et leurs mélanges, de préférence dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel, les polyisoprènes comprenant un taux massique de liaisons cis 1,4 d'au moins 90%, plus préférentiellement d'au moins 98% par rapport à la masse d'élastomère isoprénique et leurs mélanges. De manière très préférée, l'élastomère isoprénique est le caoutchouc naturel.
- [0030] Dans les compositions de caoutchouc selon l'invention, l'élastomère représente une phase continue au sein de laquelle sont dispersés les autres constituants.

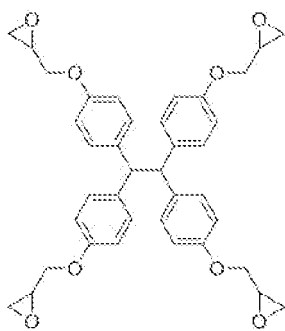
Résine époxyde

- [0031] La composition de caoutchouc selon l'invention comprend entre 1 et 30 pce d'une résine époxyde.
- [0032] Les résines époxydes utilisables dans la présente invention incluent tous les composés polyépoxydes. Il peut s'agir par exemple des résines époxydes aromatiques, époxydes alicycliques, et époxydes aliphatiques. Par exemple, la résine époxyde aromatique peut être une résine époxyde amine-aromatique. Ces résines sont préférentiellement des résines époxydes novolaques, c'est-à-dire des résines époxydes obtenues par catalyse acide, par opposition aux résines résols, obtenues par catalyse basique.
- [0033] En particulier parmi les composés époxydes aromatiques, sont préférées les résines époxydes choisies dans le groupe constitué par les résines de type 2,2 bis[4-(glycidyloxy) phényl] propane, poly[(o-crésylglycidyl éther)-co-formaldéhyde], poly[(o-phénylglycidyl éther)-co-formaldéhyde], poly[(phenylglycidyl éther)-co(hydroxybenzaldehyde glycidyl éther)], tri(glycidoxyphényl)méthane, tétra(glycidoxyphényl)éthane et les mélanges de ces résines.
- [0034] Par « résine époxyde de type », on entend des résines à base de motifs du constituant, c'est-à-dire comprenant ce constituant, ou les oligomères de ce constituant.
- [0035] La résine époxyde est une résine durcissante. Par résine durcissante on entend une résine qui, lorsqu'elle est incorporée à une composition de caoutchouc avec un agent durcisseur, permet d'augmenter la rigidité de la composition de caoutchouc après réticulation. Or l'augmentation de la rigidité d'une composition de caoutchouc va généralement de pair avec une augmentation des pertes hystérétiques.
- [0036] De préférence encore, la résine époxyde est choisie dans le groupe constitué par les résines de type poly[(o-crésylglycidyl éther)-co-formaldéhyde], poly[(o-phénylglycidyl éther)-co-formaldéhyde], tri(glycidoxyphényl)méthane, tétra(glycidoxyphényl)éthane et les mélanges de ces résines.
- [0037] Très préférentiellement, la résine époxyde mise en œuvre dans le cadre de l'invention est choisie parmi les résines époxydes de formule générique (I) et (II) suivantes et leurs dérivés, c'est à dire les oligomères des composés de formule générique (I) et (II) :



b.

(II)



[0038] n étant un entier exprimant le degré de polymérisation, n allant de 1 à 15, préférentiellement de 1 à 10, plus préférentiellement de 1 à 5 et très préférentiellement de 1 à 3.

[0039] A titre d'exemple de résines époxydes disponibles dans le commerce et utilisables dans le cadre de la présente invention, on peut citer par exemple la résine époxyde « DEN 439 » de la société Uniqema, la résine époxyde « Tris(4-hydroxyphenyl)methane triglycidyl ether » de la société Sigma-Aldrich, la résine époxyde crésol novolaque araldite « ECN 1299 » de la société Huntsman, la résine époxyde phénol novolaque araldite « EPN 1138 » de la société Huntsman, les résines « EPPN-502H », « EPPN-501H » et « EPPN-501HY » de la société Nippon Kayaku, ou la résine « EPON 1031 » de la société Hexion.

[0040] De préférence, la composition de caoutchouc selon l'invention ne comprend pas de résines durcissantes autres qu'une résine époxyde, et en particulier ne comprend pas de résines de type formophénolique.

[0041] La quantité de résine époxyde est comprise entre 1 et 30 pce. Compte tenu du durcisseur aminé utilisé dans le cadre de la présente invention, en dessous du taux minimum de résine époxyde indiqué, l'effet technique visé est insuffisant, alors qu'au-delà du maximum indiqué, on s'expose à des risques d'augmentation trop importante de la rigidité et de pénalisation excessive de l'hystérèse et de la plasticité Mooney. De préférence encore, le taux de résine époxyde dans la composition de caoutchouc selon l'invention est compris entre 10 et 28 pce. Les teneurs en résine époxyde de la présente invention permettent d'assurer une rigidification suffisante de la composition de caoutchouc tout en permettant à celle-ci de conserver un comportement de type élastique une fois réticulée.

Durcisseur

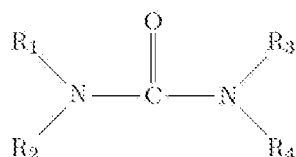
[0042] La composition de caoutchouc selon l'invention comprend de 0,5 à 15 pce d'un durcisseur. Comme durcisseur peut convenir tout durcisseur apte à réticuler la résine époxyde mise en œuvre dans les compositions de caoutchouc selon l'invention. En particulier, le durcisseur peut être choisi parmi les diamines aromatiques, les diamines aliphatiques, les anhydrides tels que par exemple l'anhydride benzoïque et l'anhydride

maléique, et les urées.

[0043] Les durcisseurs urées sont des composés de formule générale $(R_1, R_2)N-CO-N(R_3, R_4)$ ou $(R_1, R_2)N-CO-(NR_3)-R_7-(NR_4)-CO-N(R_5, R_6)$ dans laquelle chaque radical R_1 à R_6 est choisi indépendamment dans le groupe constitué par :

- un atome d'hydrogène,
- un radical alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone,
- un radical cycloalkyle ayant de 5 à 24 atomes de carbone,
- un radical aryle ayant de 6 à 30 atomes de carbone et
- un radical aralkyle ayant de 7 à 25 atomes de carbone.

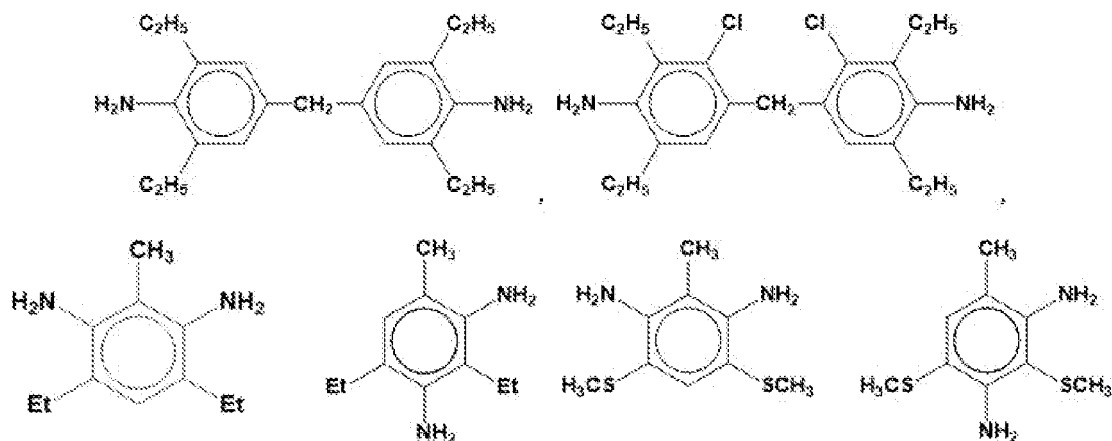
[0044] Dans la formule générale $(R_1, R_2)N-CO-N(R_3, R_4)$, on comprend que le groupe CO représente un atome de carbone lié par une double liaison à un atome d'oxygène, que le groupe $(R_1, R_2)N$ (respectivement $N(R_3, R_4)$) représente un atome d'azote lié à un groupe R_1 et à un groupe R_2 par une liaison covalente. Une telle molécule est représentée ci-dessous.



[0045] Dans la formule générale $(R_1, R_2)N-CO-(NR_3)-R_7-(NR_4)-CO-N(R_5, R_6)$, on comprend que le groupe CO représente un atome de carbone lié par une double liaison à un atome d'oxygène, que le groupe $(R_1, R_2)N$ (respectivement $N(R_5, R_6)$) représente un atome d'azote lié à un groupe R_1 et à un groupe R_2 par une liaison covalente, que le groupe (NR_3) (respectivement (NR_4)) représente un atome d'azote lié à un groupe R_3 par une liaison covalente et que le groupe R_7 représente un groupe divalent lié d'une part à l'atome d'azote porteur du groupe R_3 et d'autre part à l'atome d'azote porteur du groupe R_4 .

[0046] De préférence, le durcisseur est choisi parmi les diamines aromatiques et les urées. Ces familles de durcisseur présentent en effet un compromis vitesse de réticulation lors de la cuisson/rigidité du produit réticulé particulièrement intéressant pour les compositions de caoutchouc selon l'invention.

[0047] Très préférentiellement, selon l'invention, le durcisseur diamine aromatique est choisi dans le groupe constitué par les composés ci-dessous et les mélanges de ces composés :



[0048] A titre d'exemple de durcisseurs aminés disponibles dans le commerce et utilisables dans le cadre de la présente invention, on peut citer par exemple l'« Ethacure 100 » ou l'« Ethacure 300 » de la société Albemarle, le « Lonzacure DETDA », le « Lonzacure MDEA » ou le « Lonzacure MCDEA » de la société Lonza.

[0049] De préférence, les urées ne comprennent pas de noyau aromatique.

[0050] De manière préférée, chaque radical R_1 , R_2 , R_3 et R_4 est un atome d'hydrogène. Le composé de formule $H_2N-CO-NH_2$ est couramment désigné sous le terme « urée » ou « carbamide ».

[0051] De manière préférée, dans le composé de formule générale $(R_1, R_2)N-CO-(NR_3)-R_7 - (NR_4)-CO-N(R_5, R_6)$, les radicaux R_1 , R_2 , R_5 et R_6 sont des radicaux méthyle, R_3 et R_4 sont l'atome d'hydrogène et R_7 est un radical bivalent méthylphényle. Un exemple d'un tel composé di-urée est le composé Amicure UR2T de la société Evonik, de formule 1,1'-(4-méthyl-m-phénylène) bis(3,3-diméthyl urée).

[0052] Très préférentiellement, selon l'invention, les urées sont choisies parmi les composés carbamide, N, N'-diméthylurée, éthylèneurée, N-phénylurée, 1,3-diphénylurée, 1,1'-(4-méthyl-m-phénylène) bis(3,3-diméthyl urée), de manière préférée choisi parmi les composés urée, N, N'-diméthylurée, N-phénylurée, 1,3-diphénylurée, 1,1'-(4-méthyl-m-phénylène) bis(3,3-diméthyl urée) et de manière très préférée choisi parmi les composés carbamide et N, N'-diméthylurée et 1,1'-(4-méthyl-m-phénylène) bis(3,3-diméthyl urée) et très préférentiellement est le carbamide, également appelée urée, de formule $H_2N-CO-NH_2$.

[0053] La quantité de durcisseur dans la composition de caoutchouc est comprise dans un domaine allant de 0,5 à 15 pce. En dessous du minimum indiqué, l'effet technique visé s'est révélé insuffisant, alors qu'au-delà du maximum indiqué, on s'expose à des risques de pénalisation de la mise en œuvre à l'état cru des compositions de caoutchouc. Préférentiellement, le taux de durcisseur est compris dans un domaine allant de 0,5 à 10 pce, de préférence compris dans un domaine allant de 0,5 à 8 pce.

Noir de carbone de pyrolyse

- [0054] La composition de caoutchouc selon l'invention comprend une charge renforçante comprenant du noir de carbone de pyrolyse, préférentiellement comprenant majoritairement du noir de carbone de pyrolyse. Par majoritairement, on entend que le noir de pyrolyse représente au moins 50% poids du poids total de charge renforçante. De préférence, le noir de pyrolyse représente au moins 70% poids du poids total de charge renforçante, préférentiellement au moins 80% poids du poids total de charge renforçante, de manière préférée au moins 90% poids du poids total de charge renforçante. De manière très préférée, la charge renforçante est constituée de noir de pyrolyse.
- [0055] Par « noir de carbone de pyrolyse », on entend au sens de la présente invention un noir de carbone issu d'un procédé de pyrolyse d'un matériau polymérique carboné comprenant au moins polymère et un noir de carbone, ci-après le matériau à pyrolyser, ce matériau pouvant être issu du recyclage. Par recyclage, on entend un procédé qui permet de traiter un produit qui a été utilisé ou non afin de réintroduire certains de ces matériaux dans la production de nouveaux objets. Par « matériau polymérique carboné », on entend un matériau comprenant au moins un polymère à base d'hydrogène et de carbone. L'état physique sous lequel se présente ce matériau à pyrolyser est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, granulé, bande, ou tout autre forme densifiée appropriée, réticulé ou non réticulé.
- [0056] Préférentiellement, le matériau à pyrolyser peut être récupéré à partir d'articles manufacturés ou de produits générés durant leur fabrication/production (tels que des sous-produits ou des chutes) ; ces articles manufacturés pouvant être choisis dans le groupe constitué par les bandages pneumatiques, les bandages non pneumatiques, les bandes transporteuses industrielles, les courroies de transmissions, les joints en caoutchouc, les tuyaux en caoutchouc, les semelles de chaussure et les essuie-glaces. Plus préférentiellement encore, le noir de carbone de pyrolyse utilisable dans le cadre de la présente invention est un noir de carbone obtenu à partir d'un procédé de pyrolyse dont le matériau à pyrolyser est issu d'articles manufacturés choisis dans le groupe constitué par les bandages pneumatiques et les bandages non pneumatiques.
- [0057] La pyrolyse dans le cadre de la présente invention signifie tout type de décomposition thermique en l'absence d'oxygène et dont la matière première est le matériau à pyrolyser tel que défini ci-dessus. Les noirs de carbone de pyrolyse se distinguent donc des noirs de carbone dits industriels et/ou de grade ASTM en ce que la matière première carbonée utilisée pour la pyrolyse est un matériau comprenant au moins un polymère carboné et un noir de carbone et non des matériaux issus de coupes pétrolières ou issues du charbon ou encore d'huiles d'origine naturelle.
- [0058] Des noirs de carbone de pyrolyse sont commercialisés par exemple par la société BlackBear sous la référence « BBCT30 » ou par la société Scandinavian Enviro

Systems sous la référence « P550 ».

- [0059] Les noirs de carbone de pyrolyse utilisables dans le cadre de la présente invention se distinguent des noirs de carbone connus tels que les noirs de carbone industriels, en particulier les noirs de carbone dit « furnace », notamment par une teneur en cendres plus élevées.
- [0060] Préférentiellement, le noir de carbone de pyrolyse utilisable dans le cadre de la présente invention présente une teneur en cendres comprise dans un domaine allant de 5 à 30 % en poids, plus préférentiellement allant de 8 à 25 % en poids, plus préférentiellement encore allant de 10 % à 22% en poids, par rapport au poids total du noir de carbone de pyrolyse.
- [0061] Préférentiellement, le noir de carbone de pyrolyse utilisable dans le cadre de la présente invention a également une teneur en soufre supérieure à 2 % en poids, de préférence allant de 2,5 à 5 % en poids, par rapport au poids total du noir de carbone de pyrolyse.
- [0062] Préférentiellement, le noir de carbone de pyrolyse utilisable dans le cadre de la présente invention a également une teneur en zinc supérieure ou égale à 2 % en poids, de préférence allant de 2,5 à 8 % en poids, par rapport au poids total du noir de carbone de pyrolyse.
- [0063] Préférentiellement, le noir de carbone de pyrolyse utilisable dans le cadre de la présente invention présente une surface spécifique STSA mesurée selon la norme ASTM D 6556-2021 comprise dans un domaine allant de 20 à 200 m²/g, plus préférentiellement allant de 30 à 90 m²/g.
- [0064] Préférentiellement, le noir de carbone de pyrolyse utilisable dans le cadre de la présente invention présente un volume vide mesurée selon la norme ASTM D7854 (2018) et à une pression de 50 MPa compris dans un domaine allant de 30 à 60 ml/100g, plus préférentiellement allant de 35 à 55 ml/100g.
- [0065] La teneur en cendres est déterminée par calcination dans des capsules en platine dans un four à moufle à 825°C selon le protocole suivant. Une capsule est préalablement identifiée avant chaque série de mesure et est tarée à 0,1 mg près et la masse est notée P0. Dans la capsule, on introduit 5 g d'échantillon de noir de carbone de pyrolyse. On pèse la capsule précisément à 0,1 mg près ; cette masse est notée P1. La capsule et son contenu sont pré-calcinés à l'aide d'un bec bunsen jusqu'à apparition des fumées et inflammation du produit. Une fois la combustion complète du produit, la capsule et son contenu sont introduits dans un four à moufle chauffé à 825 °C pendant 1 h. Au bout d'1 h, la capsule est sortie du four et immédiatement introduite dans un dessiccateur à température ambiante. Lorsque la capsule et les cendres sont revenues à température ambiante, la capsule est de nouveau pesée pour obtenir la masse P2. Finalement, il est possible d'obtenir le taux de cendres (% cendres) en utilisant la formule ci-dessous :

[0066] $\% \text{ cendres} = \frac{P_2 - P_0}{P_1 - P_0} \times 100$

[0067] La teneur en zinc dans le noir de pyrolyse est mesurée après calcination de l'échantillon, puis reprise des cendres dans un milieu acide et dosage par ICP-AES (spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif). Les teneurs en cendres sont obtenues en réalisant le protocole déjà décrit ci-dessus. On prélève 100 mg de cendres (prise d'essai) que l'on introduit dans un tube en PFA (perfluoroalkoxy) pour plaque chauffante HotBlock. On ajoute ensuite 8 mL d'acide chlorhydrique concentré à 37 %, 3 mL d'acide nitrique concentré à 65 % et 0,5 mL d'acide fluorhydrique à 40 %. On ferme le tube avec son bouchon et on chauffe à 130 °C pendant 2 h. Après refroidissement, le contenu est ensuite transvasé à l'aide d'eau ultrapure dans une fiole jaugée en PTFE (polytétrafluoroéthylène) de 100 mL contenant déjà 2 g d'acide borique (pour neutraliser l'acide fluorhydrique). On complète avec de l'eau ultrapure jusqu'au trait de jauge. La solution obtenue est diluée par 100, en prélevant 1 mL dans une fiole de 100 mL en PTFE, contenant préalablement 8 mL d'acide chlorhydrique concentré à 37 %, 3 mL d'acide nitrique concentré à 65 %, 0,5 mL d'acide fluorhydrique à 40 % et 2 g d'acide borique. Cette solution diluée est ensuite filtrée sur filtre seringue 0,45 µm GHP avant d'être analysée par ICP-AES. En amont de l'analyse de la solution diluée, au moins 5 étalons sont analysés par ICP-AES à des concentrations en zinc de 0, 0,5, 1, 2 et 5 mg/L. Ces étalons ont été préparés dans des fioles jaugées de 100 mL, par dilution d'une solution commerciale certifiée à une concentration en zinc de 1 g/L.

[0068] Ces fioles jaugées contiennent au préalable 8 mL d'acide chlorhydrique concentré à 37 %, 3 mL d'acide nitrique concentré à 65 %, 0,5 mL d'acide fluorhydrique à 40 % et 2 g d'acide borique. Les solutions étalons sont analysées par ICP-AES à une longueur d'onde de $\lambda_{\text{Zn}} = 202,613 \text{ nm}$. Pour chaque concentration (c) étalon, l'intensité du signal du zinc λ_{Zn} est reportée sur un graphique $\lambda_{\text{Zn}} = f(c)$, qui correspond à la droite de calibration (de type $y = ax + b$). La solution de l'échantillon (solution diluée) de concentration inconnue est ensuite mesurée dans les mêmes conditions que les étalons. L'intensité mesurée est reliée à la concentration grâce à la droite de calibration obtenue précédemment. On obtient ainsi la concentration [c]cendres en % massique directement par le logiciel, car la prise d'essai et le volume ont été préalablement enregistrés. La concentration en zinc dans le noir de pyrolyse [c]noir en % massique est obtenue par l'équation suivante :

[0069] $[c]_{\text{noir}} = [c]_{\text{cendres}} \times 100 \times \% \text{ cendres}$

[0070] La détermination du taux de soufre dans les noirs de pyrolyse est réalisée par four LECO. Les analyseurs de soufre LECO sont conçus pour mesurer, notamment, la teneur en soufre dans des matériaux organiques et/ou inorganiques par combustion et

détection infrarouge non dispersive. Avant la réalisation de la mesure du taux de soufre sur l'échantillon, un nettoyage des nacelles et un étalonnage du four sont réalisés. Les nacelles pour four LECO sont préalablement nettoyées : il s'agit d'analyser la nacelle vide, dans les mêmes conditions que les échantillons. La préparation de la courbe de calibration se fait à partir d'un standard commercial appelé « BBOT » dont la pureté est supérieure à 99,99 % et dont la teneur en carbone (C), en hydrogène (H), en azote (N), en oxygène (O) et en soufre (S) est garantie. Cette teneur est la suivante C% : 72,52 ; H% 6,09 ; N% 6,51 ; O% 7,43 et S% 7,44. On pèse environ exactement 10 ± 3 , 20 ± 3 et 40 ± 3 mg de BBOT dans une nacelle. L'ensemble étalon / nacelle est introduit dans le four à combustion, réglé à 1350 °C sous oxygène pur. La combinaison de la température du four et du débit d'analyse provoque la combustion de l'échantillon et la libération du soufre et/ou du carbone sous forme de SO₂(g). Après un temps de 20 s, l'oxygène commence à circuler à travers la « lance » pour accélérer la combustion des matériaux difficiles à brûler. Le soufre et/ou le carbone, sous forme de SO₂(g), sont entraînés par un flux d'oxygène jusqu'à travers les cellules infrarouges de détection. Le logiciel de l'instrument trace une droite reliant la masse d'étalon introduite et la réponse observée (aire) sur le détecteur. On obtient ainsi une droite de calibration. Après avoir nettoyé soigneusement le matériel de prélèvement, on pèse environ exactement 80 ± 5 mg de noir de pyrolyse que l'on introduit dans une nacelle pour four LECO. L'aire du pic de SO₂ observée est liée à la concentration grâce à la droite de calibration. Le logiciel de l'instrument calcule ensuite grâce à la masse d'échantillon introduit dans la nacelle le % massique de soufre dans l'échantillon.

- [0071] De manière préférée, la composition de caoutchouc selon l'invention comprend également un noir de carbone qui n'est pas un noir de carbone de pyrolyse au sens de la présente invention, dit noir de carbone de grade ASTM, tel que défini selon la norme ASTM D1765-96.
- [0072] La composition de caoutchouc selon l'invention peut également comprendre une charge inorganique renforçante, de manière préférée de la silice.
- [0073] Comme noirs de carbone de grade ASTM conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs du type HAF, ISAF, SAF conventionnellement utilisés dans les bandages pneumatiques (noirs dits de grade pneumatique). Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçant des séries 100, 200 ou 300 (grades ASTM), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, ou encore, selon les applications visées, les noirs de séries plus élevées (par exemple N660, N683, N772). Les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés à un élastomère isoprénique sous la forme d'un masterbatch (voir par exemple demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600). La surface spécifique BET des noirs de carbone est mesurée selon la norme D6556-10 [méthode multipoints (au

minimum 5 points) – gaz : azote – domaine de pression relative P/P0 : 0,1 à 0,3].

- [0074] Par "charge inorganique renforçante", doit être entendue dans la présente demande, par définition, toute charge inorganique ou minérale (quelle que soit sa couleur et son origine naturelle ou de synthèse), encore appelée charge "blanche", charge "claire" voire "charge non noire" ("non-black 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 bandages 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 hydroxyle (-OH) à sa surface.
- [0075] Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceuse, en particulier de la silice (SiO_2), ou du type alumineuse, en particulier de l'alumine (Al_2O_3). La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée ou d'origine biosourcée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m²/g, de préférence de 30 à 400 m²/g. A titre 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 03/16837.
- [0076] La surface spécifique BET de la silice est déterminée de manière connue par adsorption de gaz à l'aide de la méthode de Brunauer-Emmett-Teller décrite dans "*The Journal of the American Chemical Society*" Vol. 60, page 309, février 1938, plus précisément selon la norme française NF ISO 9277 de décembre 1996 (méthode volumétrique multipoints (5 points) - gaz: azote - dégazage: 1 heure à 160°C - domaine de pression relative p/po : 0.05 à 0.17). La surface spécifique CTAB de la silice est déterminée selon la norme française NF T 45-007 de novembre 1987 (méthode B).
- [0077] Conviennent également comme charges inorganiques renforçantes 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, par exemple décrits dans US 6,610,261 et US 6,747,087.
- [0078] L'état physique sous lequel se présente la charge inorganique renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de micropertes, de granulés, de billes ou toute autre forme densifiée appropriée. Bien entendu on entend également par charge inorganique renforçante des mélanges de différentes charges inorganiques renforçantes, en particulier de charges siliceuses et/ou alumineuses hautement dis-

persibles.

- [0079] L'homme du métier comprendra qu'à titre de charge équivalente de la charge inorganique renforçante décrite dans le présent paragraphe, pourrait être utilisée une charge renforçante d'une autre nature, notamment organique, dès lors que cette charge renforçante serait recouverte d'une couche inorganique telle que silice, ou bien comporterait à sa surface des sites fonctionnels, notamment hydroxyles, permettant d'établir la liaison entre la charge et l'élastomère en présence ou non d'un agent de recouvrement ou de couplage.
- [0080] Pour coupler la charge inorganique renforçante à l'élastomère diénique, on peut utiliser de manière bien connue un agent de couplage (ou agent de liaison) au moins bifonctionnel destiné à assurer une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge inorganique (surface de ses particules) et l'élastomère diénique. On utilise en particulier des organosilanes ou des polyorganosiloxanes au moins bifonctionnels. Par « bifonctionnel », on entend un composé possédant un premier groupe fonctionnel capable d'interagir avec la charge inorganique et un second groupe fonctionnel capable d'interagir avec l'élastomère diénique. Par exemple, un tel composé bifonctionnel peut comprendre un premier groupe fonctionnel comprenant un atome de silicium, le dit premier groupe fonctionnel étant apte à interagir avec les groupes hydroxyles d'une charge inorganique et un second groupe fonctionnel comprenant un atome de soufre, le dit second groupe fonctionnel étant apte à interagir avec l'élastomère diénique.
- [0081] Préférentiellement, les organosilanes sont choisis dans le groupe constitué par les organosilanes polysulfurés (symétriques ou asymétriques) tels que le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT commercialisé sous la dénomination « Si69 » par la société Evonik ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESP commercialisé sous la dénomination « Si75 » par la société Evonik, les polyorganosiloxanes, les mercaptosilanes, les mercaptosilanes bloqués, tels que l'octanethioate de S-(3-(triéthoxysilyl)propyle) commercialisé par la société Momentive sous la dénomination « NXT Silane ». Plus préférentiellement, l'organosilane est un organosilane polysulfuré.
- [0082] La teneur en agent de couplage est préférentiellement inférieure à 12 pce, étant entendu qu'il est en général souhaitable d'en utiliser le moins possible. Typiquement lorsque qu'une charge inorganique renforçante est présente, le taux d'agent de couplage représente de 0,5% à 15% en poids par rapport à la quantité de charge inorganique. Son taux est préférentiellement compris dans un domaine allant de 0,5 à 15 pce. Ce taux est aisément ajusté par l'homme du métier selon le taux de charge inorganique utilisé dans la composition de caoutchouc.
- [0083] Le taux de charge renforçante, la charge renforçante comprenant de préférence majo-

ritairement, voire exclusivement du noir de carbone de pyrolyse, est préférentiellement compris dans un domaine allant de 20 à 200 pce, de préférence de 30 à 150 pce, de préférence de 40 à 100 pce, de préférence de 50 à 80 pce.

Système de réticulation

- [0084] Le système de réticulation peut être tout type de système connu de l'homme de l'art dans le domaine des compositions de caoutchouc pour bandage pneumatique. Il peut notamment être à base de soufre, et/ou de peroxyde et/ou de bismaléimides.
- [0085] De manière préférentielle, le système de réticulation est à base de soufre, on parle alors d'un système de vulcanisation. Le soufre peut être apporté sous toute forme, notamment sous forme de soufre moléculaire, ou d'un agent donneur de soufre. Au moins un accélérateur de vulcanisation est également préférentiellement présent, et, de manière optionnelle, préférentielle également, on peut utiliser divers activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique ou composé équivalent tels que les sels d'acide stéarique et sels de métaux de transition, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine), ou encore des retardateurs de vulcanisation connus.
- [0086] Le soufre est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 12 pce, en particulier entre 1 et 10 pce. L'accélérateur de vulcanisation est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 8,0 pce.
- [0087] On peut utiliser comme accélérateur 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. A titre d'exemples de tels accélérateurs, on peut citer notamment les composés suivants : disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (en abrégé "MBTS"), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("CBS"), N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("DCBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("TBBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide ("TBSI"), dibenzylldithiocarbamate de zinc ("ZBEC") et les mélanges de ces composés.

Additifs divers

- [0088] Les compositions de caoutchouc conformes à l'invention peuvent comporter également tout ou partie des additifs et agents de mise en œuvre usuels, connus de l'homme de l'art et habituellement utilisés dans les compositions de caoutchouc pour bandages pneumatiques, comme par exemple des plastifiants (tels que des huiles plastifiantes et/ou des résines plastifiantes), des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue.
- [0089] De manière préférée, la composition de caoutchouc selon l'invention ne comprend pas de composés nitriles ou en comprend moins de 10 pce, de préférence moins de

5 pce, de manière préférée moins de 2 pce, de manière très préférée moins de 1 pce et encore plus préférentiellement moins de 0,5 pce.

[0090] La composition de caoutchouc peut être soit à l'état cru (avant réticulation ou vulcanisation), soit à l'état cuit (après réticulation ou vulcanisation).

[0091] **Article de caoutchouc fini ou semi-fini et bandage pneumatique**

[0092] La présente invention a également pour objet un article de caoutchouc fini ou semi-fini comprenant une composition de caoutchouc selon l'invention. Des articles de caoutchouc particulièrement préférés sont par exemple des bandes transporteuses, des courroies, des articles gonflables.

[0093] La présente invention a également pour objet un bandage pneumatique ou non pneumatique qui comprend une composition de caoutchouc selon l'invention. Par bandage non pneumatique, on entend un bandage apte à supporter la charge d'un véhicule par un moyen autre qu'un gaz sous pression, par exemple au moyen de haubans.

[0094] Il est possible de définir au sein du bandage trois types de zones :

- La zone radialement extérieure et en contact avec l'air ambiant, comprenant les couches dites couches externes, ces couches comprenant essentiellement la bande de roulement et le flanc externe du bandage pneumatique. Un flanc externe est une couche élastomérique disposée à l'extérieur de l'armature de carcasse par rapport à la cavité interne du bandage, entre le sommet et le bourrelet de sorte à couvrir totalement ou partiellement la zone de l'armature de carcasse s'étendant du sommet au bourrelet.
- La zone radialement intérieure et en contact avec le gaz de gonflage ou un autre moyen de tenue de la charge, cette zone étant généralement constituée, dans le cas des bandages pneumatiques, par la couche étanche aux gaz de gonflage, parfois appelée couche étanche intérieure ou gomme intérieure (« inner liner » en anglais).
- La zone interne du bandage, c'est-à-dire celle comprise entre les zones extérieure et intérieure. Cette zone inclut des couches ou nappes qui sont appelées ici couches internes du bandage. Ce sont par exemple des nappes carcasses, des sous-couches de bande de roulement, des nappes de ceintures de bandage ou toute autre couche qui n'est pas en contact avec l'air ambiant ou le gaz de gonflage du bandage ou tout autre moyen de support de charge.

[0095] La composition de caoutchouc définie dans la présente description est particulièrement bien adaptée aux couches internes et externes des bandages, et en particulier, pour les couches externes, aux compositions de bande de roulement et, pour les couches internes, aux couches de la zone dite « basse », au niveau du bourrelet du bandage telles que par exemple les bourrages-tringle, les pieds sommets et les com-

binaisons de ces couches internes.

[0096] La composition de caoutchouc selon l'invention peut également convenir pour les couches internes et externes de bandages non pneumatiques, en particulier pour les bandes de roulement de bandages non pneumatiques et les zones basses de ces bandages non pneumatiques.

[0097] L'invention concerne particulièrement des bandages destinés à équiper des véhicules à moteur de type tourisme, SUV ("Sport Utility Vehicles"), ou deux roues (notamment motos), ou avions, ou encore des véhicules industriels choisis parmi camionnettes, « Poids-lourd », c'est-à-dire métro, bus, engins de transport routier (camions, tracteurs, remorques), véhicules hors-la-route tels qu'engins agricoles ou de génie civil, et autres.

[0098] L'invention concerne les articles comprenant une composition de caoutchouc selon l'invention, tant à l'état cru (c'est-à-dire, avant cuisson) qu'à l'état cuit (c'est-à-dire, après réticulation ou vulcanisation).

Préparation des compositions de caoutchouc

[0099] La composition de caoutchouc conforme à l'invention peut être 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 »), qui peut être conduite en une seule étape thermomécanique au cours de laquelle on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel (par exemple de type 'Banbury'), tous les constituants nécessaires, notamment la matrice élastomérique, les charges, les éventuels autres additifs divers, à l'exception du système de réticulation. L'incorporation de la charge à l'élastomère peut être réalisée en une ou plusieurs fois en malaxant thermomécaniquement. Dans le cas où la charge est déjà incorporée en totalité ou en partie à l'élastomère sous la forme d'un mélange-maître (« masterbatch » en anglais) comme cela est décrit par exemple dans les demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600, c'est le mélange-maître qui est directement malaxé et le cas échéant on incorpore les autres élastomères ou charges présents dans la composition qui ne sont pas sous la forme de mélange-maître, ainsi que les éventuels autres additifs divers autres que le système de réticulation.

[0100] La phase non-productive est réalisée à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 190°C, de préférence entre 130°C et 180°C, pendant une durée généralement comprise entre 2 et 10 minutes.

- une seconde phase de travail mécanique (phase dite « productive »), qui est réalisée dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres, après refroidissement du mélange obtenu au cours de la première phase non-

productive jusqu'à une plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre 40°C et 100°C. On incorpore alors le système de réticulation, et le tout est alors mélangé pendant quelques minutes, par exemple entre 2 et 15 min.

- [0101] Le procédé pour préparer de telles compositions de caoutchouc comporte par exemple les étapes suivantes :
- incorporer à un élastomère diénique, au cours d'une première étape (dite "non-productive"), une charge renforçante, en malaxant thermomécaniquement le tout (par exemple en une ou plusieurs fois), jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C 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.
- [0102] Entre 1 et 30 pce de la résine époxyde et entre 0,5 et 15 pce d'un durcisseur peuvent être introduits, indépendamment les uns des autres, soit durant la phase non-productive (a), soit durant la phase productive (c). De préférence, la résine époxyde est introduite lors de la phase non productive (a) tandis que le durcisseur est introduit lors de la phase productive (c).
- [0103] La composition de caoutchouc finale ainsi obtenue peut ensuite être calandree, par exemple sous la forme d'une feuille, d'une plaque notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée sous la forme d'un semi-fini (ou profilé) de caoutchouc utilisé pour la fabrication d'un bandage pneumatique.
- [0104] La réticulation de la composition de caoutchouc peut être conduite de manière connue de l'homme du métier, par exemple à une température comprise entre 130°C et 200°C, sous pression.

Exemples

Méthodes de mesures

- [0105] *Plasticité Mooney*
- [0106] On utilise un consistomètre oscillant tel que décrit dans la norme française NF T 43-005 (1991). La mesure de plasticité Mooney se fait selon le principe suivant : la composition de caoutchouc à l'état cru (*i.e.*, avant cuisson) est moulée dans une enceinte cylindrique chauffée à 100°C. Après une minute de préchauffage, le rotor tourne au sein de l'éprouvette à 2 tours/minute et on mesure le couple utile pour entretenir ce mouvement après 4 minutes de rotation. La plasticité Mooney (ML 1+4) est exprimée en "unité Mooney" (UM, avec 1 UM=0,83 Newton.mètre).
- [0107] On rappelle que, de manière bien connue de l'homme du métier, plus la plasticité

Mooney est faible, plus le matériau est facile à travailler. Bien entendu, en-deçà d'une certaine valeur (par exemple 20 UM), le matériau devient trop liquide pour être utilisable, notamment pour fabriquer des couches internes.

[0108] *Essais de traction*

[0109] Les essais ont été effectués conformément à la norme française NF T 46-002 de septembre 1988. Toutes les mesures de traction ont été effectuées à une température représentative de la température de fonctionnement de la composition de caoutchouc en pneumatique ($100\pm 2^{\circ}\text{C}$) et dans des conditions normales d'hygrométrie ($50\pm 5\%$ d'humidité relative), selon la norme française NF T 40-101 (décembre 1979).

[0110] On a mesuré en seconde élongation (c'est-à-dire après accommodation) le module sécant nominal calculé en se ramenant à la section initiale de l'éprouvette (ou contrainte apparente, en MPa) à 10% et 50% d'allongement notés respectivement MA10 et MA50, sur des échantillons cuits 60 minutes à 150°C .

Préparation des compositions

[0111] On procède pour les essais qui suivent 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 diénique, la charge renforçante, entre 1 et 30 pce de la résine époxyde, ainsi que les divers autres ingrédients à l'exception du système de réticulation. On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape, qui dure au total environ 3 à 4 min, jusqu'à atteindre une température maximale de « tombée » de 165°C .

[0112] On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on incorpore du soufre, un accélérateur type sulfénamide et le durcisseur, sur un mélangeur (homo-finiisseur) à 30°C , en mélangeant le tout (phase productive) pendant un temps approprié (par exemple entre 5 et 12 min).

[0113] Les compositions de caoutchouc ainsi obtenues sont ensuite calandrées soit sous la forme de plaques (épaisseur de 2 à 3 mm) ou de feuilles fines de caoutchouc pour la mesure de leurs propriétés physiques ou mécaniques, soit extrudées sous la forme d'un profilé.

[0114] La réticulation de la composition de caoutchouc est conduite à une température de 150°C , pendant 60 min, sous pression.

[0115] [Tableaux1]

Constituant	C.1	C.2	C.3	C.4
NR (1)	100	100	100	100
Noir de carbone (2)	70	70		
Noir de pyrolyse (3)			87	87
Résine formophénolique (4)	12			12
Résine époxyde (5)		12	16	
HMT (6)	3			3
Urée (7)		2,5	3,4	
ZnO (8)	3	3	3	3
Acide stéarique (9)	2	2	2	2
6PPD (10)	3	3	3	3
Soufre	3	3	3	3
CBS (11)	2	2	2	2
Indice Mooney (base 100)	100	86	97	114
MA50 (base 100)	100	96	99	99
tan(δ)max	0.28	0.42	0.31	0.23

1. Caoutchouc naturel ;
2. Noir de carbone de grade ASTM N326 (dénomination selon la norme ASTM D-1765) ;
3. « P550 » de la société Scandinavian Enviro Systems, noir de carbone de pyrolyse dont la teneur en soufre est comprise entre 2 % et 3 % en poids par rapport au poids total du noir de pyrolyse mesuré selon la méthode de la description, et le taux de cendre est au maximum 20 % en poids par rapport au poids total du noir de pyrolyse, mesuré selon la méthode de la description
4. Résine formophénolique novolac (« Peracit 4536K » de la société Perstorp) ;
5. Résine époxyde (« EPN 1138 » de la société Huntsman) ;
6. Hexaméthylènetétramine (de la société Degussa) ;
7. Urée de la société Univar Solution
8. Oxyde de zinc (grade industriel – société Umicore) ;
9. Stéarine (« Pristerene 4931 » de la société Uniqema) ;
10. N-1,3-diméthylbutyl-N-phénylparaphénylènediamine (« Santoflex 6-PPD » de la société Flexsys) ;
11. N-cyclohexyl-benzothiazyl sulphénamide (« Santocure CBS » de la société Flexsys).

[0116] Le remplacement du noir de carbone de type ASTM (composition C.1) par un noir de carbone de pyrolyse (composition C.4), en ajustant les teneurs de manière à ce que la

rigidité aux moyennes déformations (MA50) soit maintenue, permet d'améliorer les propriétés de pertes hystérétiques. En revanche, la viscosité à cru est sensiblement augmentée, ce qui rend la mise en forme, et donc la processabilité, de cette composition de caoutchouc C.4 plus délicate.

[0117] Le remplacement d'une résine formophénolique (composition C.1) par une résine époxyde (composition C.2) à rigidité aux moyennes déformations maintenue permet d'obtenir une viscosité à cru plus faible. En revanche, les propriétés de pertes hystérétiques une fois la composition de caoutchouc C.2 réticulée sont sensiblement augmentées.

[0118] La combinaison selon l'invention d'une résine époxyde et d'un noir de carbone de pyrolyse (composition C.3) permet d'obtenir une composition de caoutchouc qui présente à la fois une bonne processabilité et des performances intéressantes une fois réticulée, avec une rigidité aux moyennes déformations maintenues et des pertes hystérétiques similaires à celles de la composition de caoutchouc témoin C.1.

[0119] [Tableaux2]

Constituant	C.5	C.3	C.6	C.4	C.7	C.8
NR (1)	100	100	100	100	100	100
Noir de pyrolyse (3)	87	87	87	87	87	87
Résine formophénolique (4)				12	16	20
Résine époxyde (5)	12	16	20			
HMT (6)				3	3	4
Urée (7)	3	3	4			
ZnO (8)	3	3	3	3	3	3
Acide stéarique (9)	2	2	2	2	2	2
6PPD (10)	3	3	3	3	3	3
Soufre	3	3	3	3	3	3
CBS (11)	2	2	2	2	2	2
Résine (base 100)	100	136	163	100	136	163
MA10 (base 100)	100	122	133	100	112	116

[0120] Les références des constituants sont identiques à celles du tableau 1.

[0121] On observe sur ces exemples que la combinaison d'un noir de pyrolyse et d'une résine époxyde présente une meilleure évolution de la rigidité que la combinaison d'un noir de pyrolyse et d'une résine formophénolique.

Revendications

- [Revendication 1] Composition de caoutchouc à base d'au moins :
- un élastomère diénique ;
 - une charge renforçante comprenant du noir de carbone de pyrolyse ;
 - un système de réticulation ;
 - entre 1 et 30 pce d'une résine époxyde ;
 - entre 0,5 et 15 pce d'un durcisseur.
- [Revendication 2] Composition de caoutchouc selon la revendication 1 dans laquelle la charge renforçante comprend également un noir de carbone autre qu'un noir de carbone de pyrolyse.
- [Revendication 3] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la charge renforçante comprend également une charge inorganique renforçante, de préférence de la silice.
- [Revendication 4] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la charge renforçante comprend majoritairement du noir de carbone de pyrolyse.
- [Revendication 5] Composition de caoutchouc selon la revendication 1 dans laquelle la charge renforçante est constituée de noir de carbone de pyrolyse.
- [Revendication 6] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le noir de carbone de pyrolyse présente une teneur en cendres comprise dans un domaine allant de 5 à 30% en poids par rapport au poids total de noir de carbone de pyrolyse.
- [Revendication 7] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le noir de carbone de pyrolyse utilisable dans le cadre de la présente invention a une teneur en soufre supérieure à 2 % en poids, de préférence allant de 2,5 à 5 % en poids, par rapport au poids total du noir de carbone de pyrolyse.
- [Revendication 8] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle l'élastomère diénique est choisi parmi les élastomères diéniques fortement insaturés, de préférence est un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse, les polybutadiènes, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères, de manière préférée choisi parmi le caoutchouc naturel

- et le polyisoprène, et préférentiellement est le caoutchouc naturel.
- [Revendication 9] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la résine époxyde est choisie dans le groupe constitué par les résines de type 2,2 bis[4-(glycidyloxy) phényl] propane, poly[(o-crésylglycidyl éther)-co-formaldéhyde], poly[(phénylglycidyl éther)-co-formaldéhyde], poly[(phenylglycidyl éther)-co(hydroxybenzaldehyde glycidyl éther)], tri(glycidoxyphényl)méthane, tétra(glycidoxyphényl)éthane et les mélanges de ces résines.
- [Revendication 10] Composition de caoutchouc selon la revendication précédente dans laquelle la résine époxyde est choisie dans le groupe constitué par les résines de type poly[(o-crésylglycidyl éther)-co-formaldéhyde], poly[(o-phénylglycidyl éther)-co-formaldéhyde], tri(glycidoxyphényl)méthane, tétra(glycidoxyphényl)éthane et les mélanges de ces résines.
- [Revendication 11] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le taux de résine dans la composition est compris entre 10 et 28 pce.
- [Revendication 12] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le durcisseur est un durcisseur choisi parmi les diamines aromatiques, les diamines aliphatiques, les anhydrides, et les urées, préférentiellement choisi parmi les diamines aromatiques et les urées.
- [Revendication 13] Composition de caoutchouc selon la revendication précédente dans laquelle le durcisseur est un durcisseur urée choisi parmi les composés carbamide, N, N'-diméthylurée, éthylèneurée, N-phénylurée, 1,3-diphénylurée, 1,1'-(4 methyl-m-phenylene) bis(3,3-dimethyl urée), de manière préférée choisi parmi les composés urée, N, N'-diméthylurée, N-phénylurée, 1,3-diphénylurée, 1,1'-(4 methyl-m-phenylene) bis(3,3-dimethyl urée) et de manière très préférée choisi parmi les composés carbamide et N, N'-diméthylurée et 1,1'-(4 methyl-m-phenylene) bis(3,3-dimethyl urée) et très préférentiellement est le carbamide, également appelée urée, de formule $H_2N-CO-NH_2$.
- [Revendication 14] Article de caoutchouc fini ou semi-fini comprenant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes de préférence choisi parmi les bandes transporteuses, les courroies et les articles gonflables.
- [Revendication 15] Bandage pneumatique ou non pneumatique qui comprend une com-

position de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

RAPPORT DE RECHERCHE

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

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

☒ Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

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

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

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

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

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

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

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

NEANT

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

WO 2014/095582 A1 (MICHELIN & CIE [FR];
MICHELIN RECH TECH [CH])
26 juin 2014 (2014-06-26)

WO 2014/016346 A1 (MICHELIN & CIE [FR];
MICHELIN RECH TECH [CH])
30 janvier 2014 (2014-01-30)

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

NEANT