

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication :

3 130 817

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

22 14185

⑤① Int Cl⁸ : **C 09 C 1/58** (2023.01), C 09 C 3/04, C 08 K 3/04,
C 08 L 7/00, 9/00, B 60 C 1/00, 11/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 21.12.22.

③③ Priorité : 21.12.21 US 63/292,049.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 23.06.23 Bulletin 23/25.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *Beyond Lotus LLC Société régie selon
les lois des Etats Unis — US.*

⑦② Inventeur(s) : RUMPF Frederick H., MORRIS
Michael D., XIONG Jincheng, BEAULIEU Michael et
ZHANG Michael.

⑦③ Titulaire(s) : Beyond Lotus LLC Société régie selon
les lois des Etats Unis.

⑦④ Mandataire(s) : CABINET WEINSTEIN.

⑤④ Procédé d'amélioration des performances de produits à base de carbone dans des élastomères.

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de traitement de car-
bone particulaire comprenant la combinaison de carbone de
pyrolyse avec de l'eau pour former un mélange pour former
une suspension initiale ayant 1-35 % en poids de solides et
le broyage du carbone de pyrolyse pour former une suspen-
sion broyée comprenant du carbone récupéré broyé par
voie humide et de l'eau ; une distribution granulométrique
pondérée en volume du carbone récupéré broyé par voie
humide mesurée par microscopie électronique à balayage
ayant un ou plusieurs D50 de pas plus de 2700 nm et pas
plus de 15 % de particules ayant un diamètre de particule
supérieur à 5 micromètres.

FR 3 130 817 - A1



Description

Titre de l'invention : TITRE

[0001] **Procédé d'amélioration des performances de produits à base de carbone dans des élastomères**

[0002] CONTEXTE DE L'INVENTION

DOMAINE DE L'INVENTION

[0003] La présente invention concerne des procédés d'amélioration du traitement de noir de carbone récupéré.

[0004] DESCRIPTION DE LA TECHNIQUE APPARENTEE

[0005] Les pneus de véhicule en fin de vie sont fréquemment traités et réutilisés dans un large éventail d'applications finales allant de l'équipement de terrain de jeu au béton. Cependant, il est souhaitable de recycler les composants des pneus pour obtenir des matériaux qui peuvent être combinés à des matériaux de première utilisation afin de réduire la quantité de nouveau matériau nécessaire pour produire des pneus neufs. Les pneus peuvent être traités par pyrolyse, c'est-à-dire chauffés en l'absence d'oxygène, pour convertir l'élastomère en hydrocarbures de faible poids moléculaire et récupérer une poudre carbonée. Cependant, la poudre résultante n'est pas équivalente au noir de carbone en tant qu'agent de renforcement de caoutchouc. Même en combinaison avec du noir de carbone, il offre des performances de fatigue et d'autres propriétés mécaniques inférieures. Par conséquent, pour réduire l'impact environnemental des pneus usés, il est souhaitable d'améliorer les performances des particules de carbone récupérées par pyrolyse provenant de pneus et d'autres sources.

Résumé de l'invention

[0006] Tel qu'il est utilisé dans le présent document, le terme « produit de carbonisation » signifie un matériau solide résultant de la pyrolyse de produits en caoutchouc.

[0007] Tel qu'il est utilisé dans le présent document, le terme « carbone récupéré broyé à sec » est du carbone de pyrolyse qui est sensiblement exempt de contaminants macroscopiques et qui a été broyé sans utilisation d'eau et éventuellement granulé.

[0008] Tel qu'il est utilisé dans le présent document, le terme « noir de carbone » désigne des particules de carbone contenant du carbone élémentaire coalescées en agrégats et agglomérats et obtenues par combustion partielle ou décomposition thermique d'hydrocarbures.

[0009] Tel qu'il est utilisé dans le présent document, le terme « carbone brut récupéré » est un matériau solide résultant de la pyrolyse de produits en caoutchouc qui contiennent des charges particulières carbonées, y compris, mais sans s'y limiter, du noir de carbone, en n'importe quelle quantité.

- [0010] Tel qu'il est utilisé dans le présent document, le terme « carbone récupéré traité » désigne du carbone brut récupéré qui a été traité pour éliminer au moins un contaminant macroscopique tel qu'un tissu ou un fil.
- [0011] Tel qu'il est utilisé dans le présent document, le terme « carbone de pyrolyse » comprend un produit de carbonisation, le carbone brut récupéré, le carbone récupéré traité et le carbone récupéré broyé à sec.
- [0012] Tel qu'il est utilisé dans le présent document, le terme « carbone récupéré broyé » ou « Cr broyé » est du carbone de pyrolyse qui est sensiblement exempt de contaminants macroscopiques et qui a été broyé.
- [0013] Tel qu'il est utilisé dans le présent document, le terme « carbone récupéré » est du carbone brut récupéré qui a été traité pour éliminer les contaminants macroscopiques et qui a éventuellement été davantage broyé. Par conséquent, le carbone récupéré traité, le carbone récupéré broyé, le carbone récupéré broyé à sec et le carbone récupéré broyé par voie humide relèvent tous de la définition du carbone récupéré.
- [0014] Tel qu'il est utilisé dans le présent document, le terme « carbone récupéré broyé par voie humide » est du carbone de pyrolyse qui est sensiblement exempt de contaminants macroscopiques et qui a été broyé en présence d'au moins 50 % en poids, de préférence de 65 à 99 % d'eau, sur la base du poids total des matériaux broyés.
- [0015] Dans un mode de réalisation, un procédé de traitement du carbone particulaire consiste à combiner le carbone par pyrolyse avec de l'eau pour former un mélange formant une suspension initiale contenant 1-35 % de solides et à moudre le carbone par pyrolyse pour former une suspension broyée de carbone récupéré broyé et d'eau. Une courbe de distribution granulométrique pondérée en volume du carbone récupéré broyé par voie humide mesurée par microscopie électronique à balayage a un ou plusieurs D50 de pas plus de 2700 nm et pas plus de 15 % de particules ayant un diamètre de particule supérieur à 5 micromètres, par exemple, un D50 de 1000 à 2700 nm ou de 1200 nm à 2500. Alternativement ou en outre, le carbone récupéré broyé par voie humide peut avoir un D75 de 2500 nm à 3300, par exemple, de 1700 à 3000. Alternativement ou en outre, de 3 % à 10 % des particules de carbone récupéré broyé par voie humide ont un diamètre de particule supérieur à 5 micromètres. Alternativement ou en outre, pas plus de 65 % des particules, par exemple de 25 % à 60 %, peuvent avoir un diamètre de particules supérieur à 2 micromètres.
- [0016] Le procédé peut en outre comprendre l'élimination de contaminants macroscopiques provenant de la suspension initiale, qui peut éventuellement contenir jusqu'à 25 % en poids de matières solides. La combinaison peut en outre comprendre la combinaison d'au moins une charge supplémentaire avec l'eau pour former la suspension initiale. La charge supplémentaire peut être choisie dans le groupe constitué par le noir de carbone, le noir de carbone traité au silicium, le noir de carbone revêtu de silice, la

silice précipitée, le carbone hydrothermal, les polysaccharides d'ingénierie, le graphène, l'oxyde de graphène, l'oxyde de graphène réduit, la nanocellulose, la lignine, les argiles, les nanoargiles, les oxydes métalliques, les carbonates métalliques, les nanotubes de carbone à paroi unique, les nanotubes de carbone à parois multiples, les nanostructures de carbone, les particules revêtues de noir de carbone et les mélanges de deux de ceux-ci ou plus. Le broyage peut être effectué avec au moins un appareil choisi parmi un mélangeur à couteaux, un broyeur à boulets, un broyeur à fluides, un homogénéisateur, un attriteur, un broyeur à billes horizontal, un broyeur à rotor stator et un broyeur colloïdal.

[0017] Le procédé peut en outre comprendre l'ajout d'au moins une charge additionnelle choisie parmi le noir de carbone, le noir de carbone traité au silicium, le noir de carbone revêtu de silice, les particules de noir de carbone revêtues et la silice précipitée à la suspension broyée pour amener la teneur en matières solides du mélange de carbone mélangé par voie humide résultant à 25-70 % en poids. L'ajout peut comprendre l'ajout d'une suspension aqueuse comprenant l'au moins une charge additionnelle, l'ajout d'eau additionnelle à la suspension broyée, ou les deux. Le procédé peut en outre comprendre la pelletisation du mélange de carbone mélangé par voie humide pour former des granulés ou le séchage par pulvérisation du mélange de carbone mélangé par voie humide et, éventuellement, le séchage des granulés.

[0018] L'eau peut être un courant continu d'eau, la suspension broyée peut être un courant continu de la suspension broyée, et la combinaison peut comprendre le dosage du carbone de pyrolyse dans le courant continu d'eau. La combinaison peut en outre comprendre le dosage d'au moins une charge supplémentaire dans le courant continu d'eau. La charge supplémentaire peut être choisie dans le groupe constitué par le noir de carbone, le noir de carbone traité au silicium, le noir de carbone revêtu de silice, la silice précipitée, le carbone hydrothermal, les polysaccharides d'ingénierie, le graphène, l'oxyde de graphène, l'oxyde de graphène réduit, la nanocellulose, la lignine, les argiles, les nanoargiles, les oxydes métalliques, les carbonates métalliques, les nanotubes de carbone à paroi unique, les nanotubes de carbone à parois multiples, les nanostructures de carbone, les particules revêtues de noir de carbone et les mélanges de deux de ceux-ci ou plus. Le procédé peut en outre comprendre l'ajout d'au moins une charge additionnelle choisie parmi le noir de carbone, le noir de carbone traité au silicium, le noir de carbone revêtu de silice, les particules de noir de carbone revêtues et la silice précipitée à la suspension broyée pour amener la teneur en matières solides du mélange de carbone mélangé par voie humide résultant à 25-70 % ou 1-25 % en poids. Le dosage peut comprendre le dosage d'une suspension aqueuse de la charge additionnelle dans le courant continu de la suspension broyée, le dosage d'eau supplémentaire dans le flux continu de la suspension broyée, ou les deux.

- [0019] Dans l'un quelconque de ces modes de réalisation, le procédé peut en outre comprendre la granulation du mélange de carbone mélangé par voie humide, par exemple en granulant le mélange de carbone mélangé par voie humide pour former des granulés ou le séchage par pulvérisation du mélange de carbone mélangé par voie humide. Les granulés peuvent être séchés. La suspension broyée peut être séchée par pulvérisation ou ses solides par ailleurs granulés. Par exemple, la suspension broyée peut être déshydratée à un niveau d'humidité prédéterminé, puis granulée.
- [0020] Dans un autre mode de réalisation, l'invention concerne des granulés produits en utilisant n'importe quelle combinaison ou sous-combinaison des étapes du procédé ci-dessus.
- [0021] Dans un autre mode de réalisation, une charge particulaire comprend au moins 10 % en poids (base sèche), par exemple, de 10 à 100 % en poids, 10 à 90 % en poids, 15 à 80 % en poids, 20 à 60 % en poids ou 30 à 50 % en poids, carbone récupéré. Une distribution granulométrique pondérée en volume du carbone récupéré mesurée par microscopie électronique à balayage a un ou plusieurs D50 de pas plus de 2700 nm et pas plus de 15 % de particules ayant un diamètre de particule supérieur à 5 micromètres. Par exemple, le carbone récupéré peut avoir un D50 de 1000 à 2700 nm ou de 1200 nm à 2500. Alternativement ou en outre, le carbone récupéré peut avoir un D75 de 2500 nm à 3300, par exemple, de 1700 à 3000. Alternativement ou en outre, de 3 % à 10 % du carbone récupéré peuvent avoir un diamètre de particule supérieur à 5 micromètres. Alternativement ou en outre, pas plus de 65 %, par exemple de 25 % à 60 %, du carbone récupéré peuvent avoir un diamètre de particule supérieur à 2 micromètres.
- [0022] Dans l'un de ces modes de réalisation, la charge particulaire peut être choisie dans le groupe constitué par le noir de carbone, le noir de carbone traité au silicium, le noir de carbone revêtu de silice, la silice précipitée, le carbone hydrothermal, les polysaccharides d'ingénierie, le graphène, l'oxyde de graphène, l'oxyde de graphène réduit, la nanocellulose, la lignine, les argiles, les nanoargiles, les oxydes métalliques, les carbonates métalliques, les nanotubes de carbone à paroi unique, les nanotubes de carbone à parois multiples, les nanostructures de carbone et les particules revêtues de noir de carbone. La charge particulaire peut avoir une teneur en humidité de 15 à 80 % en poids, par exemple 40-60 % en poids.
- [0023] La charge particulaire peut être sous forme de granulés. Les granulés peuvent comprendre 15-80 % d'eau, par exemple 40-60 % d'eau, ou ne pas contenir plus de 3 % d'eau et/ou peuvent être constitués en grande partie d'une charge particulaire, d'eau facultative et d'un liant facultatif. Un granulé peut contenir une charge particulaire selon l'un quelconque de ces modes de réalisation et au moins une charge additionnelle choisie parmi le noir de carbone, le noir de carbone traité au silicium, le

noir de carbone revêtu de silice, les particules revêtues de noir de carbone et la silice précipitée.

[0024] Dans l'un de ces modes de réalisation, le carbone récupéré peut être du carbone récupéré broyé par voie humide.

[0025] Dans un autre mode de réalisation, un composite élastomère comprend un mélange d'un élastomère et d'une charge particulaire de 30-90 pce, par exemple 30-70, 35-60 ou 40-55 pce. La charge particulaire comprend au moins 10 % en poids de carbone récupéré, par exemple 10-100 % en poids, 10-90 % en poids, 15-80 % en poids, 20-60 % en poids ou 30-50 % en poids de carbone récupéré. Le carbone récupéré a un ou plusieurs D50 (pondéré en volume) de pas plus de 2700 nm et pas plus de 15 % (pondéré en volume) de particules ayant un diamètre de particule supérieur à 5 micromètres tel que mesuré par microscopie électronique à balayage sous forme particulaire, c'est-à-dire, avant d'être mélangé avec l'élastomère. Par exemple, le carbone récupéré peut avoir un D50 de 1000 à 2700 nm ou de 1200 nm à 2500. Alternativement ou en outre, le carbone récupéré peut avoir un D75 de 2500 nm à 3300, par exemple, de 1700 à 3000. Alternativement ou en outre, de 3 % à 10 % du carbone récupéré peuvent avoir un diamètre de particule supérieur à 5 micromètres. Alternativement ou en outre, pas plus de 65 %, par exemple de 25 % à 60 %, du carbone récupéré peuvent avoir un diamètre de particule supérieur à 2 micromètres. La charge particulaire peut en outre comprendre un ou plusieurs parmi le noir de carbone, le noir de carbone traité au silicium, le noir de carbone revêtu de silice, la silice précipitée, le carbone hydrothermal, les polysaccharides d'ingénierie, le graphène, l'oxyde de graphène, l'oxyde de graphène réduit, la nanocellulose, la lignine, les argiles, les nanoargiles, les oxydes métalliques, les carbonates métalliques, les nanotubes de carbone à paroi unique, les nanotubes de carbone à parois multiples, les nanostructures de carbone et les particules revêtues de noir de carbone.

[0026] Dans l'un de ces modes de réalisation, l'élastomère peut être choisi parmi les caoutchoucs naturels, les caoutchoucs naturels fonctionnalisés, les caoutchoucs styrène-butadiène, les caoutchoucs styrène-butadiène fonctionnalisés, les caoutchoucs polybutadiène, les caoutchoucs polybutadiène fonctionnalisés, les caoutchoucs polyisoprène, les copolymères éthylène-propylène, les caoutchoucs à base d'isobutylène, les caoutchoucs polychloroprène, les caoutchoucs nitrile, les caoutchoucs nitrile hydrogénés, les caoutchoucs polysulfure, les élastomères de polyacrylate, les fluoroélastomères, les perfluoroélastomères et leurs mélanges.

[0027] Dans l'un quelconque de ces modes de réalisation, le composite élastomère peut présenter une macrodispersion d'au plus $0,03x+4,4$, par exemple, de $0,03x$ à $0,03x+4,4$, où x est le pourcentage de carbone récupéré dans la charge particulaire et la macrodispersion est un pourcentage de surface de particules de charge non dispersées su-

périeures à 5 μm déterminé par microscopie optique en mode réflexion. Lorsque la charge particulaire est du carbone et du noir de carbone récupérés, le composite élastomère peut présenter une macrodispersion d'au plus $1,9\ln(x)+1,2$, par exemple de $1,9\ln(x)-3,2$ à $1,9\ln(x)+0,2$.

- [0028] Dans l'un de ces modes de réalisation, le carbone récupéré peut être du carbone récupéré broyé par voie humide. Dans l'un de ces modes de réalisation, le composite élastomère peut être un composite élastomère vulcanisé.
- [0029] Une bande de roulement peut comprendre un vulcanisat d'un mélange du composite élastomère avec un ensemble durcisseur. Une bande de roulement peut comprendre un vulcanisat d'un mélange du composite élastomère avec un ensemble durcisseur. L'article peut être incorporé dans des pneus pneumatiques, des pneus non pneumatiques ou des pneus pleins. L'article peut être choisi parmi les bandes de roulement, les sous-chapes, les garnitures intérieures, les parois latérales, les inserts de paroi latérale, la couche de liaison en fil de fer et la gomme de coussin pour les pneus retraités. L'article peut être choisi parmi les flexibles, les doublures, les revêtements, les joints, les joints de culasse, les articles anti-vibrations, les chenilles, les patins de chenilles pour les équipements de véhicules à chenilles, les supports de moteur, les stabilisateurs antisismiques, les écrans d'équipements miniers, les revêtements d'équipements miniers, les bandes transporteuses, les revêtements de chute, les chemises de pompe à lisier, les roues de pompe à boue, les sièges de soupape, les corps de soupape, les moyeux de piston, les tiges de piston, les plongeurs, les roues pour mélanger les boues et les roues de pompe à lisier, les chemises de broyeur, les cyclones et les hydrocyclones, les joints de dilatation, les revêtements pour pompes de dragage et pompes de moteur hors-bord pour équipement marin, les joints d'arbre pour applications marines, pétrolières, aérospatiales et autres, les arbres d'hélice, les revêtements de tuyauterie, les supports de moteur, les bagues, les coupe-froid, les essuie-glaces, les composants automobiles, les joints, les joints de culasse, les boîtiers, les éléments de roue et les éléments de voie.
- [0030] Alternativement ou en plus, un vulcanisat d'un mélange du composite élastomère avec un ensemble durcisseur a des propriétés de fatigue équivalentes ou inférieures à 90 % de celles d'un vulcanisat produit par le même procédé et avec la même composition sauf que du noir de carbone ASTM N550 est utilisé à la place du carbone récupéré. Le composite élastomère peut présenter une macrodispersion d'au plus $0,03x+4,4$, par exemple, de $0,03x$ à $0,03x+4,4$, où x est le pourcentage de carbone récupéré dans la charge particulaire et la macrodispersion est un pourcentage de surface de particules de charge non dispersées supérieures à 5 μm déterminé par microscopie optique en mode réflexion. Lorsque la charge particulaire est du carbone et du noir de carbone récupérés, le vulcanisat peut présenter une macrodispersion d'au

plus $1,9\ln(x)+0,2$, par exemple de $1,9\ln(x)-3,2$ à $1,9\ln(x)+0,2$.

- [0031] Dans un autre mode de réalisation, un composite élastomère comprend un mélange d'un élastomère et de 30-90 pce d'une charge particulaire. Dans certains modes de réalisation, la charge particulaire comprend au moins 10 % en poids de carbone récupéré, et le composite élastomère présente une macrodispersion d'au plus $0,03x+4,4$, par exemple, de $0,03x$ à $0,03x +4,4$, où x est le pourcentage de carbone récupéré dans la charge particulaire et la macrodispersion est un pourcentage de surface de particules de charge non dispersées supérieures à 5 μm déterminé par microscopie optique en mode réflexion. Lorsque la charge particulaire comprend au moins 10 % en poids (base sèche) de carbone récupéré avec le reste de noir de carbone, la macrodispersion est d'au plus $1,9\ln(x)+1,2$, par exemple, de $1,9\ln(x)-3,2$ à $1,9\ln(x)+0,2$. Dans l'un de ces modes de réalisation, le composite élastomère peut être vulcanisé, et/ou le carbone récupéré peut être du carbone récupéré broyé par voie humide. Le carbone récupéré peut avoir un ou plusieurs D50 (pondéré en volume) de pas plus de 2700 nm et pas plus de 15 % (pondéré en volume) de particules ayant un diamètre de particule supérieur à 5 micromètres tel que mesuré par microscopie électronique à balayage. Par exemple, le carbone récupéré peut avoir un D50 de 1000 à 2700 nm ou de 1200 nm à 2500. Alternativement ou en outre, le carbone récupéré peut avoir un D75 de 2500 nm à 3300, par exemple, de 1700 à 3000. Alternativement ou en outre, de 3 % à 10 % du carbone récupéré peuvent avoir un diamètre de particule supérieur à 5 micromètres. Alternativement ou en outre, pas plus de 65 %, par exemple de 25 % à 60 %, du carbone récupéré peuvent avoir un diamètre de particule supérieur à 2 micromètres.
- [0032] Il faut comprendre qu'à la fois la description générale précédente et la description détaillée suivante sont uniquement des exemples et des explications et sont destinées à fournir une explication supplémentaire de la présente invention, telle que revendiquée.
- [0033] BRÈVE DESCRIPTION DU DESSIN
- [0034] L'invention est décrite en référence aux différentes figures du dessin, dans lesquelles,
- [0035] La [Fig.1] montre les distributions granulométriques du produit de carbonisation non traité (tirets et points, CBP Cyprus) qui a été soit broyé par jet (ligne pointillée) soit traité selon un exemple de mode de réalisation (ligne continue).
- [0036] La [Fig.2] montre les distributions granulométriques d'échantillons de produit de carbonisation (ligne pointillée – CBP Cyprus, tirets et point – Polimix Ambiental) et de carbone récupéré traité avec du Polymix 300 (ligne solide) traité selon des modes de réalisation donnés en exemples.
- [0037] La [Fig.3] montre les distributions granulométriques d'échantillons de produit de carbonisation (ligne pointillée – CBP Cyprus, tiret point – Polimix Ambiental) et de carbone récupéré traité avec du Polymix 300 (ligne solide) traité selon des modes de réalisation donnés en exemples.

[0038] La [Fig.4] montre le % d'agrégats non dispersés ayant un diamètre supérieur à 5 micromètres dans des composites élastomères chargés en fonction du pourcentage de carbone récupéré dans la charge. Les triangles indiquent des échantillons comparatifs et les cercles indiquent des échantillons préparés selon les modes de réalisation de l'invention. Les échantillons contenant 26,9 % de carbone récupéré utilisent des mélanges de carbone récupéré et de silice précipitée comme charge ; les autres mélanges contiennent du noir de carbone.

[0039] BRÈVE DESCRIPTION DE L'INVENTION

[0040] Dans un mode de réalisation, un procédé de traitement du carbone particulaire consiste à combiner le carbone par pyrolyse avec de l'eau pour former un mélange formant une suspension initiale contenant 1-35 % de solides et à moudre le carbone par pyrolyse pour former une suspension broyée de carbone récupéré broyé et d'eau. Une distribution granulométrique pondérée en volume de la suspension broyée mesurée par microscopie électronique à balayage a un ou plusieurs D50 de pas plus de 2700 nm et pas plus de 15 % de particules ayant un diamètre de particule supérieur à 5 micromètres, par exemple, un D50 de 1000 à 2700 nm ou de 1200 nm à 2500. Alternativement ou en outre, la suspension broyée peut avoir un D75 de 2500 nm à 3300, par exemple, de 1700 à 3000. Alternativement ou en outre, de 3 % à 10 % des particules peuvent avoir un diamètre de particule supérieur à 5 micromètres. Alternativement ou en outre, pas plus de 65 % des particules, par exemple de 25 % à 60 %, peuvent avoir un diamètre de particules supérieur à 2 micromètres.

[0041] Le carbone de pyrolyse peut comprendre un ou plusieurs parmi le carbone brut récupéré, le carbone traité récupéré et le carbone récupéré broyé à sec. De préférence, le carbone de pyrolyse est dérivé de produits en caoutchouc produits à l'origine avec du noir de carbone. La pyrolyse peut être réalisée par n'importe quel procédé connu de l'homme du métier. Les exemples de procédés comprennent, sans s'y limiter, ceux décrits dans les brevets US8350105 et US20180320082. Le carbone de pyrolyse est combiné avec de l'eau pour former une suspension initiale ayant un chargement de matières solides de 1-35 %, par exemple, 5-30 %, 7-25 %, 10-20 % ou 15-25 % en poids. Le chargement est de préférence coordonné avec les besoins de chargement des processus en aval, y compris le broyage et la granulation facultative.

[0042] Le carbone de pyrolyse peut être traité pour éliminer les contaminants macroscopiques. Par exemple, les techniques de séparation magnétique connues de l'homme du métier peuvent être utilisées pour enlever les fils et autres contaminants métalliques macroscopiques. Des filtres ou des tamis peuvent être utilisés pour éliminer le tissu et d'autres contaminants macroscopiques non magnétiques. Le carbone de pyrolyse peut être traité avant d'être combiné avec l'eau pour former la suspension initiale et/ou la suspension initiale peut être traitée pour éliminer les contaminants macroscopiques.

- [0043] Alternativement ou en outre, le carbone de pyrolyse peut être traité pour éliminer les cendres, par exemple, en lavant le carbone de pyrolyse avec de l'acide ou en utilisant un échangeur d'ions. Des exemples de procédés sont décrits dans les brevets US20150307714, CN101357758 et WO2021/005124.
- [0044] Dans certains modes de réalisation, le procédé est continu. Dans ces modes de réalisation, le carbone de pyrolyse est dosé en continu dans un flux continu d'eau pour former un flux continu de la suspension initiale. Le flux continu de la suspension initiale peut être traité en utilisant des techniques connues de l'homme du métier pour éliminer les contaminants macroscopiques.
- [0045] La suspension initiale, après un quelconque traitement, est broyée. N'importe quelle technique connue de l'homme du métier pour broyer ou moudre une suspension particulaire peut être employée. Les exemples d'appareils comprennent un mélangeur hacheur, un broyeur à billes, un broyeur à fluides, un homogénéisateur, un attriteur, un broyeur à billes horizontal, un broyeur à rotor stator, un broyeur colloïdal et d'autres appareils connus de l'homme du métier. Le broyage peut transformer le carbone de pyrolyse en carbone récupéré broyé à l'état humide ayant une distribution granulométrique pondérée mesurée par microscopie électronique à balayage caractérisé par un ou les deux D50 de pas plus de 2700 nm et pas plus de 15 % de particules ayant un diamètre de particule supérieur à 5 micromètres. Par exemple, D50 peut être de 1000 à 2700 nm ou de 1200 nm à 2500. Alternativement ou en outre, la suspension broyée peut avoir un D75 de 2500 nm à 3300, par exemple, de 1700 à 3000. Alternativement ou en outre, de 3 % à 10 % des particules peuvent avoir un diamètre de particule supérieur à 5 micromètres. Alternativement ou en outre, pas plus de 65 % des particules, par exemple de 25 % à 60 %, peuvent avoir un diamètre de particules supérieur à 2 micromètres. Sans être lié par une quelconque théorie particulière, on pense que les performances des composites élastomères vulcanisés produits avec du carbone récupéré broyé à sec sont dégradées en raison de la présence de gros agglomérats qui sont mal dispersés dans l'élastomère. Les procédés proposés ici réduisent plus efficacement la taille des agglomérats, améliorant ainsi la dispersion de la charge dans une matrice élastomère et améliorant les performances du composite élastomère vulcanisé résultant. Les performances mécaniques améliorées peuvent se refléter dans les performances de fatigue, les performances de traction, les performances de déchirure, les performances de coupure/écaillage, ou dans d'autres propriétés typiquement mesurées sur des composites élastomères.
- [0046] La distribution granulométrique peut être mesurée par n'importe quel procédé approprié, par exemple la diffraction laser, connu de l'homme du métier. De préférence, la distribution granulométrique est mesurée en utilisant la microscopie électronique à balayage, par exemple, le procédé de microscopie électronique à

balayage décrit plus en détail dans les exemples. En bref, les particules sont dispersées à une concentration de 0,2 % en poids dans l'eau avec 600 ppm de tensioactif Triton X 100 à faible vitesse, puis agitées pendant 24 heures. La dispersion est diluée à une concentration appropriée, filtrée sur un filtre à membrane, séchée, recouverte par pulvérisation avec un matériau conducteur et imagée. L'imagerie est réalisée avec un grossissement élevé et faible pour fournir une résolution suffisante pour capturer de petites particules tout en imageant efficacement les grandes particules. Les images sont traitées pour minimiser l'arrière-plan irrégulier de l'image, augmenter le contraste des particules et réduire le bruit de l'image tout en préservant les bords des particules. La distribution granulométrique est déterminée en mesurant $D_{\text{circ}} = 2(\text{surface de l'image projetée}/\pi)^{1/2}$ sur au moins 50 000 particules, généralement de 50 000 à 200 000, à chaque grossissement.

[0047] La suspension initiale peut contenir une ou plusieurs charges supplémentaires qui peuvent également bénéficier d'un co-broyage avec le carbone de pyrolyse. N'importe quelle charge particulière qui fournit un renforcement ou d'autres propriétés avantageuses au caoutchouc peut être employée. Des exemples de charges supplémentaires comprennent, mais sans s'y limiter, le noir de carbone, le noir de carbone traité au silicium, le noir de carbone revêtu de silice, la silice précipitée, le carbone hydrothermal (c'est-à-dire un matériau carboné produit par carbonisation hydrothermale de la lignine ou d'une autre biomasse, par exemple, comme décrit dans le brevet US10428218 ou US10035957 des polysaccharides d'ingénierie tels que ceux décrits dans les brevets US2020/181370 et US2020/190270, et le graphène, l'oxyde de graphène, l'oxyde de graphène réduit, la nanocellulose, la lignine, les argiles, les nanoargiles, les oxydes métalliques, les carbonates métalliques, les nanotubes de carbone à paroi unique, les nanotubes de carbone à parois multiples, les nanostructures de carbone telles que celles décrites dans le brevet US2014/0093728, et les particules revêtues de noir de carbone telles que celles décrites dans le brevet US10519298. De préférence, les contaminants macroscopiques sont éliminés du carbone de pyrolyse, soit à l'état sec, soit à l'état de suspension, avant de combiner le carbone de pyrolyse avec une ou plusieurs charges supplémentaires. La ou les charges supplémentaires peuvent être combinées avec le charbon de pyrolyse à l'état sec ou chargées séparément dans l'eau, avant, après ou simultanément avec le charbon de pyrolyse pour former la suspension initiale. Pour éviter toute ségrégation qui peut se produire dans des mélanges secs de charbon de pyrolyse et de charge supplémentaire, la ou les charges supplémentaires sont de préférence chargées directement dans l'eau ou la suspension initiale séparément du charbon de pyrolyse. Le rapport du charbon de pyrolyse et de la charge supplémentaire dans la suspension initiale peut être n'importe quelle plage appropriée pour l'application d'utilisation finale souhaitée et pour

maintenir une viscosité acceptable de la suspension initiale de sorte qu'elle puisse être broyée. Dans un procédé continu, la charge supplémentaire peut être dosée en continu dans la suspension initiale ou dans le flux continu d'eau sous forme de poudre ou de suspension aqueuse de charge supplémentaire (ou plus d'une suspension si plus d'une charge supplémentaire est utilisée). L'homme du métier reconnaîtra que la charge appropriée pour le broyage dépendra de la nature de la charge supplémentaire. Par exemple, les nanotubes de carbone augmenteront la viscosité de la suspension à des chargements très faibles, tandis que des chargements plus élevés de silice précipitée peuvent ne pas augmenter la viscosité de manière spectaculaire.

[0048] Une charge additionnelle peut également être ajoutée à la suspension broyée. De préférence, une telle charge additionnelle ne nécessite pas de broyage supplémentaire. Des exemples de charges additionnelles à ajouter à la suspension broyée comprennent, mais sans s'y limiter, le noir de carbone, le noir de carbone revêtu de silice, le noir de carbone traité à la silice, la silice précipitée, les particules revêtues de noir de carbone telles que celles décrites dans le brevet US10519298 et les mélanges de deux ou ceux-ci ou plus. En fonction de la charge en matières solides de la suspension broyée, il peut également être souhaitable d'ajouter de l'eau avec la charge additionnelle pour ajuster la charge en matières solides du mélange de carbone mélangé à l'état humide résultant. Alternativement ou en outre, la charge additionnelle peut être ajoutée à la suspension broyée sous forme de suspension aqueuse. Dans un procédé continu, la charge additionnelle peut être dosée en continu dans la suspension initiale ou dans le flux continu d'eau sous forme de poudre ou de suspension aqueuse de charge additionnelle. Le chargement total de charge peut être tel que le mélange de carbone mélangé à l'état humide peut être facilement transformé en granulés ou séché par pulvérisation. Pour former des granulés, la charge additionnelle et l'eau facultative ajoutées à la suspension broyée peuvent amener la teneur en matières solides du mélange de carbone mélangé à l'état humide résultant à 25-70 % en poids, par exemple 30-65 % en poids, 35-60 % en poids ou 40-50 % en poids. Pour former des granulés, la charge additionnelle et l'eau facultative ajoutées à la suspension broyée peuvent amener la teneur en matières solides du mélange de carbone mélangé à l'état humide résultant à 1-70 % en poids, par exemple 1-65 % en poids, 5-60 % en poids ou 8-50 % en poids. Pour le séchage par pulvérisation, il peut être souhaitable d'omettre la charge additionnelle. L'homme du métier saura comment ajuster le chargement total de charge pour préparer des granulés souhaitables ou le chargement optimal pour le séchage par pulvérisation dans un appareil classique. La ou les charges qui sont ajoutées à la suspension broyée peuvent être identiques ou différentes de toute(s) charge(s) ajoutée(s) à la suspension initiale.

[0049] Le noir de carbone destiné à être utilisé dans l'un des modes de réalisation de la

présente invention comprend, sans s'y limiter, la série ASTM N100—Noirs de carbone de la série N900, par exemple noirs de carbone de la série N100, noirs de carbone de la série N200, noirs de carbone de la série N300, noirs de carbone de la série N500, noirs de carbone de la série N600, noirs de carbone de la série N700, noirs de carbone de la série N800 ou noirs de carbone de la série N900. Les noirs de carbone vendus sous les marques Regal®, Black Pearls®, Spheron®, Sterling® et Vulcan® disponibles auprès de Cabot Corporation, Raven®, Statex®, Furnex® et Neotex®, ainsi que les gammes CD et HV disponibles auprès de Birla Carbon (Columbian Chemicals,) et les marques Corax®, Durax®, Ecorax® et Purex® et la gamme CK et d'autres noirs de carbone d'Orion Engineered Carbons, ainsi que d'autres charges adaptées à une utilisation dans des applications de caoutchouc ou de pneus, peuvent également être exploités pour une utilisation avec divers modes de réalisation. Les noirs de carbone peuvent être fonctionnalisés chimiquement. Les noirs de carbone fonctionnalisés chimiquement appropriés comprennent ceux qui sont divulgués dans les brevets WO 96/18688 et US2013/0165560.

- [0050] Le noir de carbone peut avoir une surface d'épaisseur statistique (STSA, norme ASTM D6556) d'au moins 15 m²/g, par exemple, d'environ 15 m²/g à environ 240 m²/g, par exemple, d'environ 35 m²/g à environ 230 m²/g, d'environ 50 m²/g à environ 200 m²/g, d'environ 60 m²/g à environ 180 m²/g, d'environ 100 m²/g à environ 200 m²/g.
- [0051] Les noirs de carbone ayant l'une des surfaces ci-dessus peuvent également avoir une structure, comme indiqué par le numéro d'adsorption d'huile pour le noir de carbone comprimé (COAN, ASTM D3493), d'environ 50 à environ 115 mL/100 g, par exemple, d'environ 65 à environ 75 mL/100 g, d'environ 60 à 95 mL/100 g, d'environ 75 à environ 85 mL/100 g, d'environ 85 à environ 95 mL/100 g, d'environ 95 à environ 105 mL/100 g ou d'environ 105 à environ 115 mL/100 g.
- [0052] Des mélanges de n'importe lesquels de ces noirs de carbone peuvent être utilisés.
- [0053] Les matériaux décrits dans la présente invention comme les noirs de carbone traités au silicium ne se limitent pas aux agrégats de noir de carbone qui ont été revêtus ou modifiés d'une autre manière. Ils peuvent également être un type différent d'agrégat ayant deux phases. Une phase est du carbone, qui sera toujours présente sous forme de cristallite graphitique et/ou de carbone amorphe, tandis que la seconde phase est de la silice (et éventuellement d'autres espèces contenant du silicium). Par conséquent, la phase d'espèce contenant du silicium du noir de carbone traité au silicium est une partie intrinsèque de l'agrégat ; elle est répartie dans au moins une partie de l'agrégat. Une variété de noirs traités au silicium sont disponibles auprès de Cabot Corporation sous le nom d'Ecoblack™ et sont décrits plus en détail dans le brevet des États-Unis n° 6 028 137. On comprendra que les agrégats multiphasés sont relativement différents

des noirs de carbone revêtus de silice mentionnés ci-dessus, qui sont constitués des agrégats de noir de carbone monophases préformés ayant des espèces contenant du silicium déposées sur leur surface. De tels noirs de carbone peuvent être traités en surface afin de placer une fonctionnalité de silice sur la surface de l'agrégat de noir de carbone comme décrit dans, par exemple, dans les brevets des États-Unis n° 6 929 783, 6 541 113 et 5 679 728.

[0054] Des silices précipitées appropriées pour une utilisation dans l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention comprennent à la fois des granulés hautement dispersibles (HDS) et des silices précipitées non HDS. La silice précipitée peut avoir été traitée chimiquement pour inclure des groupes fonctionnels tels que des agents de couplage fixés (liés (par exemple, liés chimiquement) ou qui adhèrent (par exemple, adsorbés)) à la surface de la silice. Des exemples de qualités appropriées de HDS comprennent la silice Perkasil® GT 3000GRAN de WR Grace & Co, la silice Ultrasil® 7000 d'Evonik Industries, la silice Zeosil® 1165 MP et 1115 MP de Solvay S.A., la silice Hi-Sil® EZ 160G de PPG Industries, Inc. et la silice Zeopol® 8741 ou 8745 d'Evonik Industries. Des exemples de qualités appropriées de silice précipitée conventionnelle (non HDS) comprennent la silice Perkasil® KS 408 de WR Grace & Co, la silice Zeosil® 175GR de Solvay S.A., la silice Ultrasil® VN3 d'Evonik Industries et la silice Hi-Sil® 243 de PPG Industries, Inc. Des exemples de qualités appropriées de silice hydrophobe précipitée comprennent la silice Agilon®400, 454 ou 458 de PPG Industries, Inc. et les silices Coupsil® d'Evonik Industries, par exemple la silice Coupsil® 6109.

[0055] Le mélange de carbone mélangé par voie humide peut être densifié, par exemple, granulé ou pelletisé. Tout procédé de densification ou de granulation connu de l'homme du métier peut être employé. Par exemple, les procédés du brevet des États-Unis n° 2 065 371 de Glaxner peut être employé. En général, le mélange de carbone mélangé par voie humide est transformé en perles, qui peuvent ensuite être éventuellement séchées pour réduire la teneur en eau à au plus 1 % pour former des granulés de carbone mélangés. En plus de l'eau déjà présente dans le mélange de carbone mélangé par voie humide, une grande variété d'additifs liants sont connus pour être utiles dans le processus de granulation par voie humide afin d'améliorer davantage les caractéristiques de manipulation des granulés obtenus. Ces additifs comprennent, mais sans s'y limiter, les liquides organiques hygroscopiques tels que l'éthylène glycol, les glucides (par exemple, le sucre, la mélasse, les amidons solubles, les saccharides, les dérivés de la lignine), la colophane, les tensioactifs anioniques de sulfonate et sulfate, les tensioactifs non ioniques éthoxylés d'amines grasses, les ligno-sulfonates de sodium, les silanes, le saccharose, les alkylsuccinimides, les esters succiniques alkylés et les tensioactifs de type oxyde de polyéthylène-

co-polydiméthylsiloxane. Alternativement ou en outre, les granulés n'ont pas besoin d'être séchés et peuvent être utilisés par voie humide, auquel cas il peut ne pas être nécessaire d'utiliser un liant. Par exemple, les granulés humides peuvent avoir une teneur en humidité de 15-80 % en poids, par exemple 40-60 % en poids.

[0056] La charge particulaire résultante, sous forme de granulés humides ou de granulés secs ou sous une autre forme (par exemple, une suspension avant la granulation ou un autre procédé de séchage), sur une base sèche, peut comprendre 2-100 % en poids, par exemple 5-98 % en poids ou 8-90 % en poids, 10-60 % en poids, 15-50 % en poids, 10-100 % en poids ou 15-60 % en poids, 10-90 % en poids, 15-80 % en poids, 20-60 % en poids, ou 30-50 % en poids, ou 20-50 % en poids, de carbone récupéré, de préférence de carbone récupéré broyé par voie humide, et le reste étant une charge autre que du carbone récupéré, par ex. une ou plusieurs des charges additionnelles et/ou supplémentaires énumérées ci-dessus, par exemple, le noir de carbone, le noir de carbone traité au silicium, le noir de carbone revêtu de silice, la silice précipitée, le carbone hydrothermal, les polysaccharides d'ingénierie, le graphène, l'oxyde de graphène, l'oxyde de graphène réduit, la nanocellulose, la lignine, les argiles, les nanoargiles, les oxydes métalliques, les carbonates métalliques, les nanotubes de carbone à paroi unique, les nanotubes de carbone à parois multiples, les nanostructures de carbone et les particules revêtues de noir de carbone. La distribution granulométrique pondérée en volume du charbon récupéré et/ou de la charge particulaire globale (c'est-à-dire le mélange de charbon récupéré et d'une autre charge) mesurée par microscopie électronique à balayage a un ou plusieurs D50 de pas plus de 2700 nm et pas plus de 15 % de particules ayant un diamètre de particule supérieur à 5 micromètres, par exemple, un D50 de 1000 à 2700 nm ou de 1200 nm à 2500. Alternativement ou en outre, le carbone récupéré et/ou la charge particulaire globale peuvent avoir un D75 de 2500 nm à 3300, par exemple, de 1700 à 3000. Alternativement ou en outre, de 3 % à 10 % du carbone récupéré et/ou de la charge particulaire globale peuvent avoir un diamètre de particule supérieur à 5 micromètres. Alternativement ou en outre, pas plus de 65 % du carbone récupéré et/ou de la charge particulaire globale, par exemple de 25 % à 60 %, peuvent avoir un diamètre de particules supérieur à 2 micromètres. Comme indiqué ci-dessus, les granulés peuvent également contenir un liant. Dans l'un de ces modes de réalisation, le carbone récupéré peut être du carbone récupéré broyé par voie humide.

[0057] Alternativement ou en outre, le mélange de carbone mélangé par voie humide peut être séché par pulvérisation en utilisant n'importe quel appareil de séchage par pulvérisation connu de l'homme du métier. Les particules séchées par pulvérisation résultantes, sur une base sèche, peuvent comprendre 2-100 % de carbone récupéré, par exemple 5 à 98 % en poids ou 8-90 % en poids, 10-60 % en poids, 15-50 % en poids,

10 à 100 % en poids, 15-60 % en poids, 10-90 % en poids, 15-80 % en poids, 20-60 % en poids, ou 30-50 % en poids, ou 20-50 % en poids de carbone récupéré, de préférence du carbone récupéré broyé par voie humide, et 0-98 %, par ex. 2 % en poids - 95 % en poids, par ex., 10 % en poids à 92 % en poids, 40 à 90 % en poids, ou 50 % en poids à 80 ou 85 % en poids, de charge additionnelle choisie parmi le noir de carbone, le noir de carbone recouvert de silice, le noir de carbone traité au silicium, la silice précipitée, les particules recouvertes de noir de carbone et les mélanges de deux de ceux-ci ou plus, et 0-98%, par ex., 2 % en poids - 95 % en poids, par ex., 10 % en poids à 92 % en poids, 40 à 90 % en poids, ou 50 % en poids à 80 ou 85 % en poids, d'une ou plusieurs charges supplémentaires sélectionnées parmi le noir de carbone, le noir de carbone traité au silicium, le noir de carbone recouvert de silice, la silice précipitée, le carbone hydrothermal, les polysaccharides techniques, le graphène, l'oxyde de graphène, l'oxyde de graphène réduit, la nanocellulose, la lignine, les argiles, les nanoargiles, les oxydes métalliques, les carbonates métalliques, les nanotubes de carbone à paroi unique, les nanotubes de carbone à parois multiples, les nanostructures de carbone et les particules revêtues de noir de carbone.

[0058] Les granulés humides, les granulés séchés et/ou les particules séchées par pulvérisation selon les différents modes de réalisation de la présente invention peuvent être combinés avec de l'élastomère pour former des composites élastomères. Le composite élastomère résultant peut inclure une charge particulaire de 30-90 pce, par exemple, une charge particulaire de 30-70, 35-60 ou 40-55 pce. La charge particulaire peut inclure 2-100 % de carbone récupéré, par exemple 5-98 % en poids ou 8-90 % en poids, de préférence 10 à 100 % en poids, 10-90 % en poids, 15-80 % en poids, 20-60 % en poids, ou 30-50 % de carbone récupéré, de préférence du carbone récupéré broyé par voie humide, présentant une distribution granulométrique pondérée en volume, mesurée par microscopie électronique à balayage, avec une ou les deux D50 de pas plus de 2700 nm et pas plus de 15 % de particules ayant un diamètre de particule supérieur à 5 micromètres. Par exemple, le carbone récupéré ou la charge particulaire globale, ou les deux, peut avoir un D50 de 1000 à 2700 nm ou de 1200 nm à 2500. Alternativement ou en outre, le carbone récupéré, la charge particulaire globale, ou les deux, peut avoir un D75 de 2500 nm à 3300, par exemple, de 1700 à 3000. Alternativement ou en outre, de 3 % à 10 % du carbone récupéré, de la charge particulaire globale, ou des deux, peuvent avoir un diamètre de particule supérieur à 5 micromètres. Alternativement ou en outre, pas plus de 65 % du carbone récupéré ou de la charge particulaire globale, par exemple de 25 % à 60 %, peuvent avoir un diamètre de particules supérieur à 2 micromètres. Dans l'un de ces modes de réalisation, le carbone récupéré peut être du carbone récupéré broyé par voie humide. Du caoutchouc naturel de n'importe quelle qualité et un élastomère synthétique peuvent être utilisés. Des

mélanges d'élastomères peuvent également être employés. Par exemple, les granulés humides, les granulés séchés et/ou les particules séchées par pulvérisation peuvent être combinés avec un élastomère pour former un mélange maître, qui est ensuite combiné avec un élastomère additionnel de la même composition ou d'une composition différente. Alternativement ou en outre, deux élastomères ou plus peuvent être mélangés avant de les mélanger avec les granulés. Alternativement ou en outre, le composite élastomère peut également contenir une ou plusieurs charges en dehors du carbone récupéré, y compris l'une quelconque des charges particulières énumérées ailleurs dans la description et toute autre charge connue de l'homme du métier pour une utilisation dans des composites élastomères. Ces charges peuvent être dans un mélange ou des granulés avec le carbone récupéré broyé ou peuvent être ajoutées à l'élastomère séparément à partir de l'un quelconque des granulés humides, des granulés séchés et/ou des particules séchées par pulvérisation selon les divers modes de réalisation de la présente description.

[0059] Le composite élastomère, en particulier lorsque la charge comprend 10-100 % en poids, par exemple 10-90 % en poids, 15-80 % en poids, 20-60 % en poids ou 30-50 % en poids de carbone récupéré, de préférence du carbone récupéré broyé par voie humide, peut présenter une macrodispersion d'au plus $0,03x+4,4$, par exemple de $0,03x$ à $0,03x + 4,4$, où x est le pourcentage de carbone récupéré broyé par voie humide dans la charge particulière et la macrodispersion est un pourcentage de surface de particules de charge non dispersées (% de surface non dispersée) supérieures à $5\text{ }\mu\text{m}$ déterminé par microscopie optique en mode réflexion après que l'échantillon a été coupé pour révéler l'intérieur. De préférence, la macrodispersion est mesurée sur un composite élastomère vulcanisé. En ce qui concerne la macrodispersion, le terme « particule » est destiné à représenter une couverture de surface des agglomérats de particules et se différencie des « particules primaires » qui forment, par exemple, un agrégat de noir de carbone unique. Un agrégat de noir de carbone a des dimensions de l'ordre de $0,1\text{ }\mu\text{m}$, ce qui est inférieur à la résolution de la microscopie optique. Ce « diamètre » de particule, en conjonction avec la mesure de macrodispersion, est défini dans la présente description comme un « diamètre équivalent à la surface » de la charge et se situe généralement dans la plage de taille des micromètres. Par conséquent, l'état de dispersion peut être indiqué par une forme de distributions granulométriques, soit par la couverture de surface des particules, soit par le nombre de particules par surface unitaire ayant une certaine taille.

[0060] Alternativement ou en outre, lorsque la charge ne contient que du noir de carbone et 10–100 % en poids (base de charge) de carbone récupéré, par exemple, 10-90 % en poids, 15-80 % en poids, 20-60 % en poids, ou 30-50 % en poids de carbone récupéré, de préférence de carbone récupéré par voie humide, peut présenter une macro-

dispersion d'au plus $1,9\ln(x) + 0,2$, par exemple, de $1,9\ln(x) - 3,2$ à $1,9\ln(x) + 0,2$.

[0061] Des exemples de classes d'élastomères comprennent, mais sans s'y limiter, les caoutchoucs, les polymères (par exemple, les homopolymères, les copolymères et/ou les terpolymères) de 1,3-butadiène, styrène, isoprène, isobutylène, 2,3-dialkyl-1,3-butadiène, où le terme alkyle peut être le méthyle, l'éthyle, le propyle, etc., acrylonitrile, éthylène, propylène et analogues. L'élastomère peut avoir une température de transition vitreuse (T_g), telle que mesurée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), allant d'environ $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ à environ $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les exemples comprennent, mais sans s'y limiter, les caoutchoucs styrène-butadiène (SBR), les caoutchoucs naturels et leurs dérivés fonctionnalisés tels qu'un caoutchouc époxydé et chloré, les caoutchoucs polybutadiène, les caoutchoucs polyisoprène, les copolymères éthylène-propylène (par exemple, EPDM), les caoutchoucs à base d'isobutylène (par exemple, le caoutchouc butyle), les caoutchoucs polychloroprène, les caoutchoucs nitrile, les caoutchoucs nitrile hydrogénés, les caoutchoucs polyisoprène, les caoutchoucs polysulfure, les élastomères de polyacrylate, les fluoroélastomères, les perfluoroélastomères et les dérivés étendus à l'huile de n'importe lesquels d'entre eux. Les mélanges et/ou dérivés fonctionnalisés de l'un des produits précités peuvent également être utilisés. Le caoutchouc naturel peut également être traité pour modifier ou réduire chimiquement ou enzymatiquement divers composants autres que des caoutchoucs.

[0062] Des caoutchoucs synthétiques particulièrement appropriés comprennent : des copolymères d'environ 10 à environ 70 % en poids de styrène et d'environ 90 à environ 30 % en poids de butadiène tels qu'un copolymère de 19 parties de styrène et 81 parties de butadiène, un copolymère de 30 parties de styrène et 70 parties de butadiène, un copolymère de 43 parties de styrène et 57 parties de butadiène et un copolymère de 50 parties de styrène et 50 parties de butadiène ; les polymères et copolymères de diènes conjugués tels que le polybutadiène, le polyisoprène, le polychloroprène, et analogues, et les copolymères de tels diènes conjugués avec un monomère contenant un groupe éthylénique copolymérisable avec celui-ci, tel que le styrène, le méthylstyrène, le chlorostyrène, l'acrylonitrile, la 2-vinylpyridine, la 5-méthyl-2-vinylpyridine, la 5-éthyl-2-vinylpyridine, la 2-méthyl-5-vinylpyridine, les acrylates à substitution allyle, la vinylcétone, la méthylisopropénylecétone, l'éther méthylvinyle, les acides alpha-méthylénecarboxyliques et les esters et amides tels que l'acide acrylique et l'amide d'acide dialkylacrylique. Les copolymères d'éthylène et d'autres alpha-oléfinés telles que le propylène, le 1-butène et le 1-pentène sont également appropriés pour une utilisation dans la présente invention.

[0063] Le composite élastomère peut en outre comprendre des additifs pour faciliter le mélange, favoriser la vulcanisation ou conférer des propriétés particulières à un vulcanisat du composite élastomère. De nombreux additifs sont bien connus de

l'homme du métier et comprennent, par exemple, des promoteurs d'adhérence, des antioxydants, des antiozonants, des agents de couplage, des agents durcisseurs, des inhibiteurs de dégradation, des plastifiants, des auxiliaires de traitement (par exemple, des polymères liquides, des huiles et analogues), des prolongateurs d'huile, une cire, des résines, des retardateurs de flamme, des huiles de dilution, des lubrifiants, des agents collants, des activateurs de vulcanisation tels que l'oxyde de zinc et des acides gras, des accélérateurs de vulcanisation et un mélange de n'importe lesquels d'entre eux. Des exemples d'additifs comprennent, mais sans s'y limiter, l'oxyde de zinc et l'acide stéarique. L'usage général et la sélection de tels additifs sont bien connus de l'homme du métier.

[0064] Les granulés séchés et/ou les granulés séchés par pulvérisation peuvent être combinés à un élastomère tel que décrit ci-dessus en utilisant n'importe quel procédé de mélange à sec connu de l'homme du métier.

[0065] Alternativement ou en outre, les granulés humides peuvent être combinés avec un élastomère selon les enseignements d'un ou plusieurs des brevets US20220332016, WO2021247153, WO2022125679, WO2022125683, WO2022125677 et WO2022125675. Par exemple, les granules humides et l'élastomère sous forme solide peuvent être chargés dans un mélangeur et mélangés dans des conditions où les températures sont régulées pour éliminer au moins une partie de l'eau dans les granulés par évaporation. L'élastomère est éventuellement prémastiqué avant l'introduction des pastilles humides. La charge humide peut être ajoutée en une seule fois ou en aliquotes.

[0066] N'importe quel mélangeur approprié, tel qu'un mélangeur Banbury ou Brabender ou un autre mélangeur interne ou fermé, ou un mélangeur ouvert, ou une extrudeuse ou un formulateur de mélange continu ou un mélangeur-malaxeur ou une combinaison de ceux-ci, peut être utilisé pour combiner des granulés humides avec un élastomère. Les autres mélangeurs comprennent un mélangeur interne de type pétrissage. Les mélangeurs internes disponibles dans le commerce de Farrel-Pomini, Harburg Freudenberg Maschinenbau GmbH (HF), Kobelco ou Pelmar Eng'r Ltd peuvent être utilisés. Outre la possibilité d'utiliser des circuits internes de vapeur ou d'eau ou d'autres fluides dans les rotors, en plus ou en variante, le mélangeur interne peut avoir des chemises de refroidissement ou de chauffage dans une région ou une partie ou plus d'une région ou partie de la chambre de mélange pour réguler la température des composants qui y sont mélangés. Cela peut créer une ou plusieurs zones de chauffage/refroidissement dans une paroi ou une partie d'une paroi d'un mélangeur. Le mélangeur peut être un mélangeur mono-étagé ou multi-étagé (par exemple, à deux étages ou plus). Des exemples de mélangeurs et de modèles pouvant être utilisés sont décrits dans le brevet européen n° 2423253B1 et le brevet des États-Unis n° 7 556 419.

[0067] Comme autre option, le mélangeur peut être un mélangeur continu. Par exemple,

l'élastomère solide et la charge humide peuvent être travaillés mécaniquement en utilisant un ou plusieurs parmi un mélangeur interne continu, une extrudeuse à double vis, une extrudeuse à vis unique ou un broyeur à cylindres, tels que ceux décrits dans le brevet des États-Unis n° 9 855 686 B2. Des dispositifs de pétrissage et de mastication appropriés sont bien connus et disponibles dans le commerce, y compris, par exemple, un mélangeur continu Unimix et une machine MVX (Mixing, Venting, eXtruding) de Farrel Pomini Corporation d'Ansonia, Connecticut, un mélangeur continu FCM™ Farrel, un long mélangeur continu de Pomini, Inc., un mélangeur continu de Pomini, des extrudeuses à double rotor corotatif enchevêtrées, des extrudeuses à double rotor contrarotatif non-enchevêtrées, des extrudeuses de mélange continu, l'extrudeuse à fraisage biaxial produite par Kobe Steel, Ltd., et un mélangeur continu de Kobe. Un autre appareil de mastication approprié pour être utilisé avec un ou plusieurs modes de réalisation décrits ici sera familier à l'homme du métier.

[0068] Le mélange peut être effectué avec un ou plusieurs mélangeurs ayant au moins un rotor et le mélangeur peut être un ou plusieurs des éléments suivants : un malaxeur, un broyeur à cylindres, une extrudeuse à vis, une extrudeuse à double vis, une extrudeuse à vis multiples, un formulateur de mélange continu et/ou une extrudeuse à double vis. Le mélange peut être effectué avec un ou plusieurs mélangeurs ayant au moins un rotor et le mélangeur peut avoir des rotors à deux ailes, des rotors à quatre ailes, des rotors à six ailes, des rotors à huit ailes et/ou un ou plusieurs rotors à vis.

[0069] Le procédé de mélange pour combiner les granulés humides avec l'élastomère peut être un procédé à un stade (stade unique) ou à plusieurs stades (plusieurs étapes). Dans un processus en plusieurs étapes, un ou plusieurs mélangeurs ou types de mélangeurs peuvent être utilisés. Pour les étapes où un mélangeur interne est utilisé, le facteur de charge à chacune de ces étapes ne peut pas être indépendamment supérieur à 72 %, supérieur à 70 % ou supérieur à 68 %, ou supérieur à 66 %, par exemple d'environ 30 % à 72 %, de 40 % à 70 %, de 45 % à 70 %, de 30 % à 60 %, de 50 à 72 %, de 50 à 70 %, de 50 à 68 %, de 60 à 72 %, de 60 à 70 %, de 60 à 68 %, de 65 à 72 %, de 65 à 70 %, de 65 à 68 %, ou de 40 à 60 % ou de 50 à 60 % etc. La température du mélangeur peut être réglée pour réguler la température du mélange, la quantité d'eau évaporée, ou les deux. Par exemple, dans un processus en plusieurs étapes, la température du mélangeur pour chaque étape peut être réglée pour réguler la quantité d'eau évaporée du mélange dans la première étape de mélange et dans un ou plusieurs étapes ultérieures. Par exemple, la teneur en liquide du composite déchargé peut être inférieure à la teneur en liquide du matériau chargé dans le mélangeur d'une quantité comprise entre 10 % et 99,9 % (% en poids vs % en poids), de 10 % à 95 %, ou de 10 % à 50 %. Alternativement ou en outre, le taux de libération de liquide du composite ou du mélange pendant le mélange, par exemple par évaporation, peut être

mesuré en tant que taux de libération moyen dans le temps du liquide par kg de composite ou de mélange (par exemple, liquide total éliminé/(temps de libération x poids de composite), et ce taux peut être de 0,01 à 0,14 kg/(min·kg) ou de 0,01 à 0,07 kg/(min·kg) ou d'autres taux inférieurs ou supérieurs à cette plage.

[0070] Alternativement ou en outre, le mélange peut être régulé en une ou plusieurs étapes pour permettre une énergie spécifique totale prédéterminée (énergie appliquée à un système de mélange qui entraîne un ou plusieurs rotors par masse de composite sur une base de poids sec), par exemple de 1000 kJ/kg de composite (ou par kg de mélange présent dans le mélangeur) à 10 000 kJ/kg composite (ou par kg de mélange présent dans le mélangeur), par exemple 2 000 kJ/kg à 5 000 kJ ou 1 500 kJ/kg à 8 000 kJ/kg, 1 500 kJ/kg à 7 000 kJ/kg, 1 500 kJ/kg à 6 000 kJ/kg, 1 500 kJ/kg à 5 000 kJ/kg, 1 500 kJ/kg à 3 000 kJ/kg, 1 600 kJ/kg à 8 000 kJ/kg, 1 600 kJ/kg à 7 000 kJ/kg, 1 600 kJ/kg à 6 000 kJ/kg, 1 600 kJ/kg à 5 000 kJ/kg, 1 600 kJ/kg à 4 000 kJ/kg, 1 600 kJ/kg à 3 000 kJ/kg, ou d'autres valeurs dans l'une quelconque de ces plages. Alternativement ou en outre, l'énergie spécifique appliquée au mélange peut être divisée pour s'assurer qu'une certaine quantité d'énergie spécifique est appliquée avant ou après l'ajout d'une partie, par exemple, 75 % de la charge, au mélangeur. C'est-à-dire que la charge n'a pas besoin d'être ajoutée en une seule fois. Les temps de mélange à chaque étape peuvent être n'importe quel temps approprié, par exemple, de 1 min à 40 min, de 1 min à 20 min, de 1 min à 15 min, de 5 min à 30 min, de 5 min à 20 min, de 5 min à 15 min, ou de 1 min à 12 min, de 1 min à 10 min, de 3 min à 30 min ou d'autres temps. Alternativement ou en outre, la température de décharge pour chaque étape peut être de 120 °C à 180 °C., 120 °C à 190 °C., 130 °C. à 180 °C., par exemple de 140 °C à 180 °C., 150 °C à 180 °C., 130 °C à 170 °C., 140 °C à 170 °C, 150 °C à 170 °C, ou d'autres températures à l'intérieur ou à l'extérieur de ces plages.

[0071] Après une ou plusieurs étapes ou stades de mélange, le composite résultant peut être soumis à une ou plusieurs étapes de post-traitement, par exemple, pour façonner ou former le composite et/ou permettre une manipulation améliorée. Le post-traitement peut fournir un composite qui peut être séché, homogénéisé, extrudé, calandré, broyé, granulé, coupé, mis en balles ou en feuilles. Le composite peut être mélangé et vulcanisé immédiatement ou peut être maintenu pendant une période de temps avant le mélange. L'équipement approprié pour diverses étapes de post-traitement comprend, mais sans s'y limiter, un ou plusieurs parmi un mélangeur interne, un malaxeur, un broyeur à cylindres, un broyeur ouvert, une extrudeuse à vis, une extrudeuse à double vis, une extrudeuse à vis multiples, un formulateur de mélange continu et/ou une extrudeuse à décharge à double vis équipée d'une filière à rouleaux (par exemple, un laminoir à double vis) ou équipée de couteaux fixes. Selon le ou les dispositifs utilisés, il peut être souhaitable de traiter le composite à travers le dispositif plus d'une fois ou à

travers une série de dispositifs similaires ou différents ayant les mêmes paramètres de fonctionnement ou des paramètres de fonctionnement différents (par exemple, vitesse, température, apport d'énergie, etc.). Alternativement ou en outre, le composite élastomère peut être combiné à une charge ajoutée, un élastomère ajouté, ou les deux, avant ou dans le cadre du processus de vulcanisation. La charge additionnelle peut être identique ou différente de la charge particulaire dans le composite élastomère et peut comprendre n'importe quelle charge connue de l'homme du métier, y compris les charges répertoriées comme charges additionnelles et supplémentaires dans ce cas et y compris du carbone récupéré broyé par voie humide additionnel. La charge et/ou l'élastomère ajoutés peuvent augmenter ou diminuer le chargement de charge du vulcanisat par rapport au composite élastomère.

[0072] Pour vulcaniser le matériau composite élastomère, il est combiné à un ensemble durcisseur comprenant un agent de réticulation, n'importe quels activateurs et accélérateurs nécessaires, un antioxydant et des additifs facultatifs additionnels tels que l'un de ceux énumérés ci-dessus. Lorsque le soufre est utilisé comme agent de réticulation, les activateurs typiques incluent l'oxyde de zinc et/ou l'acide stéarique, et les accélérateurs typiques incluent les sulfénamides tels que le N-tert-butyl-2-benzothiazole sulfénamide (TBBS) et le N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfonamide (CBS). Les antioxydants comprennent la N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine (6PPD) et ceux énumérés dans WO2012/037244. Les autres agents durcisseurs utilisés dans le traitement du caoutchouc sont les peroxydes, les réticulants à l'uréthane, les oxydes métalliques, les composés d'acétoxysilane, etc. D'autres composants additionnels appropriés pour les systèmes de réticulation à base de soufre et autres et les procédés de mélange et de vulcanisation des composites élastomères sont bien connus de ceux de l'homme du métier. Par exemple, les procédures typiques utilisées pour le mélange du caoutchouc sont décrites dans Maurice Morton, *Rubber Technology*, 3e édition, Van Nostrand Reinhold Company, New York 1987, et 2e édition, Van Nostrand Reinhold Company, New York 1973.

[0073] Une variété d'articles en caoutchouc peut incorporer le vulcanisat. Par exemple, le vulcanisat peut être incorporé dans un pneu, par ex., des pneus pneumatiques, des pneus non pneumatiques ou des pneus pleins. Par exemple, le vulcanisat peut être incorporé dans des bandes de roulement, des carcasses de pneu, une sous-chape, des garnitures intérieures, des parois latérales, des inserts de paroi latérale, une couche de liaison en fil de fer ou une gomme de coussin pour les pneus retraités. Alternativement ou en outre, le vulcanisat peut être incorporé dans des flexibles, des doublures, des revêtements, des joints, des joints de culasse, des articles anti-vibrations, des chenilles, des patins de chenilles pour équipements de véhicules à chenilles, des supports de

moteur, des stabilisateurs antisismiques, des écrans d'équipements miniers, des revêtements d'équipements miniers, des bandes transporteuses, des revêtements de chute, des chemises de pompe à lisier, des roues de pompe à boue, des sièges de soupape, des corps de soupape, des moyeux de piston, des tiges de piston, des plongeurs, des roues pour mélanger les boues et des roues de pompe à lisier, des chemises de broyeur, des cyclones et des hydrocyclones, des joints de dilatation, des revêtements pour pompes de dragage et pompes de moteur hors-bord pour équipement marin, des joints d'arbre pour applications marines, pétrolières, aérospatiales et autres, les arbres d'hélice, ou les revêtements pour tuyaux pour transporter, par exemple, des sables pétrolifères ou des sables bitumineux. Alternativement ou en outre, le vulcanisat peut être incorporé dans les supports de moteur, les bagues, les coupe-froid, les essuie-glaces, les composants automobiles, les joints, les joints de culasse, les boîtiers, les éléments de roue ou de voie.

[0074] Le composite élastomère vulcanisé, en particulier lorsque la charge comprend 10-100 % en poids, par exemple 10-90 % en poids, 15-80 % en poids, 20-60 % en poids ou 30-50 % en poids de carbone récupéré, de préférence du carbone récupéré broyé par voie humide, peut présenter une macrodispersion d'au plus $0,03x+4,4$, par exemple de $0,03x$ à $0,03x + 4,4$, où x est le pourcentage de carbone récupéré dans la charge particulière et la macrodispersion est un pourcentage de surface de particules de charge non dispersées supérieures à $5\text{ }\mu\text{m}$ déterminé par microscopie optique en mode réflexion. Alternativement ou en outre, lorsque la charge ne contient que du noir de carbone et 10-100 % en poids (base de charge) de carbone récupéré, par exemple, 10-90 % en poids, 15-80 % en poids, 20-60 % en poids, ou 30-50 % en poids de carbone récupéré, de préférence de carbone récupéré par voie humide, peut présenter une macrodispersion d'au plus $1,9\ln(x) + 0,2$, par exemple, de $1,9\ln(x) - 3,2$ à $1,9\ln(x) + 0,2$. Le vulcanisat résultant peut avoir des propriétés de fatigue équivalentes ou pas plus de 10 % inférieures aux vulcanisats produits par le même procédé et avec la même composition sauf avec du noir de carbone ASTM N550 à la place du carbone récupéré. Alternativement ou en plus, le vulcanisat résultant peut avoir des propriétés de fatigue équivalentes ou supérieures à 90 % de celles des vulcanisats produits par le même procédé et avec la même composition sauf que le carbone récupéré est remplacé par une quantité égale de la charge additionnelle utilisée dans le vulcanisat produit selon l'invention.

[0075] La présente invention sera davantage clarifiée par les exemples suivants qui sont destinés à n'être que de nature exemplaire.

[0076] EXEMPLES

[0077] Exemple 1

[0078] De l'eau traitée par osmose inverse (360 g) et 36 g d'un échantillon de carbone

(produit de carbonisation de CBP Cyprus ou Polimix Ambiental Ltda ou charbon récupéré transformé Polimix 300 de Polimix Ambiental Ltda) ont été chargés dans un broyeur à boulets d'un demi-gallon contenant un mélange de milieux en acier d'un demi-pouce (3320 g) et d'un quart de pouce (2130 g). Le broyeur a été utilisé en continu à 82 tr/min dans des conditions ambiantes pendant six heures. Le mélange d'eau et de carbone a été retiré du broyeur et isolé du milieu de broyage. Les échantillons de produit de carbonisation et de carbone récupéré traité ont également été broyés par jet à l'aide d'un broyeur à jet orbital Micron-Master de 4 pouces de Jet Pulverizer Company. Un alimentateur vibrant a été utilisé pour introduire des particules solides dans un éjecteur alimenté en air ambiant à 100 psi et alimenté dans une chambre maintenue à 40 psi.

- [0079] La distribution granulométrique a été évaluée sur un instrument Malvern Mastersizer 3000 équipé d'un accessoire de recirculation HydroMV. L'unité HydroMV a été chargée d'environ 100 ml d'eau désionisée. L'eau a été recirculée dans la fenêtre du détecteur et une mesure de bruit de fond a été effectuée pour définir une ligne de base. Un échantillon de 0,02 g de poudre sèche (par exemple le produit de carbonisation ou le carbone récupéré transformé) a été combiné avec 50 ml d'éthanol/eau 1:3 (v:v) et 0,05 % de dispersant Triton X100. Pour les échantillons et les dispersions humides (par ex., du carbone récupéré broyé par voie humide), la teneur en solides de la dispersion a été déterminée et un matériau suffisant a été ajouté à un mélange d'éthanol/eau 1:3 pour réaliser une dispersion de 0,02 g de solides dans 50 ml de liquide avec 0,05 % de dispersant Triton X100. Pour les échantillons secs et humides, le mélange final a été soniqué par sonde pendant 10 min à une amplitude de 50 % avec un sonificateur Branson 450D équipé d'une sonde à pointe en titane remplaçable de 0,5 pouce. L'échantillon fraîchement dispersé a été ajouté goutte à goutte à l'unité HydroMV jusqu'à ce que le niveau d'obscurité atteigne environ 30 %. La recirculation a été poursuivie pendant 10 s supplémentaires avant le début de la mesure. Les paramètres de l'instrument étaient définis dans le tableau 1 ci-dessous.

[0080] [Tableaux1]

Type de particule	Non sphérique
Indice de réfraction	1,840
Indice d'absorption	0,846
Dispersant	eau
Indice de réfraction du dispersant	1,333
Mesure du bruit de fond	laser à lumière rouge de 15 secondes, laser à lumière bleue de 15 secondes
Mesure de l'échantillon	laser à lumière rouge de 30 secondes, laser à lumière bleue de 30 secondes
Nombre de mesures	5 minimum
Obscurisation de l'échantillon	cible 30 % (min 20 %, max 40 %)
Vitesse de l'agitateur	1750 tr/min
Niveau ultrasonique	10 %
Modèle d'analyse	Usage général
Plage de mesure	Pleine échelle
Modèle de résultat	Volume pondéré

[0081] [Tableau 1]

[0082] Les résultats sont présentés sur les figures 1 à 3. La [Fig.1] montre les distributions granulométriques du produit de carbonisation non traité (CBP Cyprus) qui est non traité (tirets et points), broyé par jet (ligne pointillée) broyé par boulets (ligne continue). La [Fig.2] montre les distributions granulométriques des échantillons de produit de carbonisation broyé par boulets (CBP Cyprus – ligne pointillée et Polimix Ambiental – tirets et points) et de carbone récupéré traité (Polymix 300 – ligne continue). La [Fig.3] montre les distributions granulométriques des échantillons de produit de carbonisation broyé par jet (CBP Cyprus – ligne pointillée et Polimix Ambiental – tirets et points) et de carbone récupéré traité Polymix 300 (ligne continue). Les résultats montrent que le broyage en présence d'eau permet un broyage plus efficace, avec la plus grande intensité de la courbe de distribution à une taille de particule de 0,1 à 2 micromètres.

[0083] Exemple 2

[0084] 1,1 kg de suspension broyée de carbone récupéré broyé par voie humide ayant un rapport liquide/solide de 10:1 (p/p) est injecté dans un mélangeur à broches 20 HP Feeco chargé avec 1 kg de noir de carbone N550 pelucheux (non granulé) à tem-

pérature ambiante. Le mélange se poursuit pendant 90 s à 1000 tr/min, après quoi les granulés sont déchargés du mélangeur. Les granulés de carbone mélangés résultants sont ensuite séchés à 110 °C pendant 24 h, ce qui permet d'obtenir une teneur en humidité < 1 %. Les granulés séchés sont ensuite incorporés dans une formulation de caoutchouc par rapport au noir de carbone N550 de référence.

[0085] Exemple 3

[0086] Broyage à boulets : De l'eau traitée par osmose inverse et 36 g de carbone de pyrolyse commercial (Technical Carbon Black, Reoil SP. z o.o., Myślenice, Pologne) ont été chargés dans un broyeur à boulets d'un demi-gallon contenant un mélange de milieux en acier d'un demi-pouce (3320 g) et d'un quart de pouce (2130 g). Suffisamment d'eau a été utilisée pour produire un mélange de 8,5 (échantillon 1) ou 20 % en poids (échantillons 2, 3, 4, 5 et 6), comme indiqué dans le tableau 2. Le broyeur a été exploité en continu à 82 tr/min dans des conditions ambiantes pendant 24 heures. Le mélange résultant a été retiré du broyeur et isolé du milieu de broyage pour obtenir une suspension de carbone récupéré broyé par voie humide. Le processus a été répété selon les besoins pour obtenir suffisamment de carbone récupéré broyé par voie humide pour produire du caoutchouc comme décrit ci-dessous. Une suspension de 25 % en poids a été préparée de la même manière et avait une fluidité suffisante pour être broyée avec succès.

[0087] Broyage au jet : Les matériaux des comparaisons 1, 2, 3, 4 et 5 ont été préparés par broyage à jet de charbon de pyrolyse commercial (Technical Carbon Black, Reoil Sp. z o.o., Myślenice, Pologne) à l'aide d'un broyeur à jet orbital Micron-Master de quatre pouces (Jet Pulverizer Company). Un alimentateur vibrant a été utilisé pour introduire des particules solides dans un éjecteur alimenté en air ambiant à 80 psi et alimenté dans une chambre maintenue à 40 psi à environ 60 g/min. Du noir de carbone de type ASTM N550 (noir de carbone Sterling SO, Cabot Corporation) a été broyé par jet de la même manière.

[0088] Granulation : Un granulateur à broches de 10 chevaux a été employé à un facteur de remplissage d'environ 80 %. Pour les échantillons comparatifs 1, 2, 3, 4 et 5, du carbone de pyrolyse commercial (Technical Carbon Black, Reoil Sp. z o.o., Myślenice, Pologne) qui avait été broyé par jet et du noir de carbone de type ASTM N550 broyé par jet a été ajouté au granulateur dans les proportions indiquées dans le tableau 2 et mélangé pendant 15 s à 1000 tr/min pour obtenir un mélange homogène de carbones pelucheux. Le noir de carbone de type ASTM N550 broyé par jet a été ajouté au granulateur sans mélange pour les échantillons comparatifs 2a et 5a. De l'eau a ensuite été ajoutée au granulateur à une proportion d'environ 43 % en poids d'eau. Pour tous les échantillons comparatifs, le granulateur a été exploité pendant une minute à 1000 tr/min à température ambiante. Les granulés résultants ont été utilisés tels quels

ou séchés à un niveau d'humidité inférieur à 1 % en poids, comme indiqué dans le tableau 2 ci-dessous. Les quantités relatives de carbone récupéré dans le granulé résultant sont indiquées dans le tableau 2.

- [0089] Pour les échantillons 1 à 5, une quantité appropriée de noir de carbone broyé par jet (pour donner la proportion avec le carbone récupéré broyé par voie humide indiquée dans le tableau 2) a été ajoutée au granulateur. Ensuite la suspension obtenue à partir du broyage à boulets (échantillons 1, 2, 3, 4 et 5) a été ajoutée au granulateur à broches pour créer des granulés humidifiés contenant 52-62 % en poids d'eau. Les quantités relatives de carbone récupéré broyé par voie humide dans le granulé résultant et le chargement de la suspension sont indiquées dans le tableau 2. Pour tous les échantillons, le granulateur a été exploité pendant une minute à 1000 tr/min à température ambiante. Les échantillons ont été partiellement séchés (jusqu'à 43 % d'humidité) ou séchés à un niveau d'humidité inférieur à 1 % en poids, comme indiqué dans le tableau 2 ci-dessous. Les échantillons partiellement séchés ont été placés dans un four à 125 °C avec une profondeur d'échantillon d'environ 10 mm et vérifiés périodiquement jusqu'à ce que le niveau d'humidité souhaité (43 % en poids en tant que pourcentage du poids total de la charge humide) soit atteint. L'humidité des granulés a été mesurée avec un analyseur d'humidité Mettler HE53 (Mettler Toledo). Les échantillons qui ont été séchés à un niveau d'humidité inférieur à 1 % en poids ont été placés dans un four à 125 °C avec une profondeur d'échantillon d'environ 10 mm et laissés pendant la nuit.
- [0090] Échantillon comparatif 6 : De la silice précipitée (348 g de silice Zeosil 1165MP de Solvay USA, Inc.) et du carbone de pyrolyse commercial (Technical Carbon Black, Reoil Sp. z o.o., Myślenice, Pologne, utilisé tel quel) ont été ajoutés à un seau en plastique de 5 gallons pour obtenir un mélange avec 26,9 % en poids de carbone de pyrolyse. De l'eau a été ajoutée au mélange particulaire pour atteindre un niveau d'humidité de 52,1 % en poids, et le seau a été mélangé sur un broyeur à cylindres à 82 tr/min pendant 30 min pour former des granulés qui n'ont pas été davantage séchés.
- [0091] Échantillon 6 : De la silice précipitée (348 g de silice Zeosil 1165MP de Solvay USA, Inc.) et la suspension de 20 % en poids de carbone récupéré broyé par voie humide ont été combinées dans un seau en plastique de cinq gallons pour créer un mélange avec 26,9 % en poids (base sèche) de carbone récupéré broyé par voie humide et un taux d'humidité de 52,1 %. Le seau a été agité sur un broyeur à cylindres à 82 tr/min pendant 30 min pour former des granulés.

[0092] [Tableaux2]

ID de l'expérience	Concentration de la suspension, % en poids (teneur en matières solides)	Charge supplémentaire	Carbone récupéré en granulés, % en poids (teneur en matières solides)	Humidité du granulé, % en poids
Échantillon 1	8,5	CB	10,0	43
Exemple comparatif 1	S/O	CB	10	43
Exemple comparatif 2	S/O	CB	40	43
Échantillon 2	20	CB	40,0	43
Exemple comparatif 2a	S/O	CB	0	43
Échantillon 3	20	CB	40,0	43
Exemple comparatif 3	S/O	CB	40,0	43
Échantillon 4	20	CB	40,0	43
Exemple comparatif 4	S/O	CB	40,0	43
Échantillon 5	20	CB	40,0	< 1
Exemple comparatif 5	S/O	CB	40	< 1
Exemple comparatif 5a	S/O	CB	0	< 1
Échantillon 6	20	Silice	26,9	52
Exemple comparatif 6	S/O	Silice	26,9	52

[0093] [Tableau 2]

[0094] Distribution granulométrique La distribution granulométrique (DG) du carbone récupéré broyé a été mesurée à l'aide d'un microscope électronique à balayage. La DG a été mesurée sur deux suspensions à base d'eau séparées (répertoriées comme

échantillons distincts dans le tableau 3 ci-dessous) pour chaque concentration de carbone récupéré broyé par voie humide (8,5 % et 20 %), sur la suspension à base d'eau de carbone récupéré broyé par voie humide et de silice précipitée (échantillon 6) et sur le carbone récupéré broyé par jet. L'échantillon de carbone récupéré pertinent a été doucement dispersé à la concentration de 0,2 % en poids dans de l'eau avec 600 ppm de tensioactif Triton X 100 à l'aide d'un disperseur DISPERMAT à 800 tr/min pendant 5 minutes. La dispersion à 0,2 % en poids a ensuite été placée sur une plaque d'agitation magnétique et mélangée avec un barreau d'agitation magnétique pendant 24 heures. La dispersion agitée a été diluée à une concentration appropriée (0,4-4 ppm) pour l'imagerie par microscopie électronique à balayage (SEM) en utilisant de l'eau contenant 600 ppm de Triton X 100. La dispersion diluée a été mélangée au vortex à 3000 tr/min pendant 30 secondes ; 0,8 mL de la dispersion vortexée a ensuite été placé sur un filtre à membrane en polycarbonate de 25 mm de diamètre avec des ouvertures de 100 nm pour le filtrage. Les particules sur le filtre à membrane ont été séchées à l'air avant l'imagerie SEM.

[0095] Les filtres à membrane ont été revêtus par pulvérisation de platine pour réduire la charge pendant l'imagerie. Deux séries d'images SEM ont été acquises à l'aide d'une SEM à émission de champ Zeiss Ultra-plus à une tension d'accélération d'électrons de 3 kV avec un détecteur SE2. Le premier ensemble de 15 à 40 images a été acquis à la taille de pixel d'image de 60 nm/pixel (grossissement multiplié par 1500) avec un champ de vision de 3072 x 2304 pixels, et le second ensemble de 15 à 40 images à la taille de pixel d'image de 300 nm/pixel (grossissement multiplié par 300) avec un champ de vision de 3072 x 2304 pixels. Les emplacements d'image sur le filtre à membrane ont été choisis au hasard pour couvrir toute la surface du filtre pour un échantillonnage représentatif des particules sur la surface du filtre. L'analyse d'image a été effectuée en utilisant des macros du logiciel NIH ImageJ par le biais duquel les images SEM ont été traitées pour 1) minimiser l'arrière-plan irrégulier de l'image à l'aide d'une méthode de correction de pseudo-champ plat ; 2) augmenter le contraste des particules à l'aide d'une méthode d'amélioration du contraste local avec égalisation adaptative locale de l'histogramme dans ImageJ, et 3) réduire le bruit de l'image tout en préservant les bords des particules à l'aide d'un lisseur bi-exponentiel préservant les bords dans ImageJ. Les particules ont été segmentées à partir des images SEM traitées en utilisant des différences de contraste locales à trois tailles de régions locales différentes. Les paramètres de taille et de forme de toutes les particules dans les images binaires segmentées ont été obtenus à partir de la méthode d'analyse de particules standard dans ImageJ. Selon la largeur de la DG, un nombre total de particules de 50 000 à 200 000 a été imagé pour obtenir une précision appropriée. La DG a été générée en combinant la DG des particules submicroniques de l'ensemble

d'images SEM à une résolution de 60 nm/pixel avec la DG des particules supérieures ou égales à 1 micromètre de l'ensemble d'images SEM à une résolution de 300 nm/pixel. Pour compenser la différence de surface totale pour les images de résolution inférieure et supérieure, chaque particule compilée à partir des images SEM avec une taille de pixel de 60 nm a été comptée avec un facteur de pondération numérique égal au rapport du nombre total de particules supérieures à 1 micromètre à la fois dans l'ensemble d'images avec une taille de pixel de 300 nm et dans l'ensemble d'images avec une taille de pixel de 60 nm. Pour générer une DG continue à partir de la liste des tailles de particules discrètes, une distribution granulométrique cumulative continue lisse a été générée en utilisant un algorithme d'interpolation B-spline, et la distribution de probabilité-densité a ensuite été calculée sur la base des premières dérivées de la distribution cumulative en utilisant un différenciateur lisse résistant au bruit. Le diamètre de cercle équivalent de surface D_{circ} (égal à 2 fois la racine carrée de la surface projetée dans l'image divisée par π) a été utilisé comme métrique pour la taille des particules. La pondération volumique d'une particule est basée sur le volume de la particule estimé à partir de la surface et du périmètre de la particule dans l'image SEM en utilisant la formule de la norme ASTM D3849. Les distributions granulométriques pondérées en fonction du volume sont indiquées dans le tableau 3. Le carbone récupéré broyé par voie humide présente une distribution granulométrique plus petite et moins de particules supérieures à 2 micromètres et 5 micromètres que le carbone récupéré broyé par jet.

[0096] [Tableaux3]

Échantillon	Échantillon de carbone récupéré	D50 (nm)	D75 (nm)	> 2 µm.	> 5 µm.
Suspension 1	8,5 % de suspension broyée par boulets	2057	2849	52,1 %	3,8 %
Suspension 2	8,5 % de suspension broyée par boulets	1693	2568	39,2 %	13,5 %
Suspension 3	20 % de suspension broyée par boulets	1453	2194	30,9 %	3,1 %
Suspension 4	20 % de suspension broyée par boulets	1253	1970	33,6 %	7,8 %
Suspension 5	Suspension broyée par boulets avec du carbone de pyrolyse et de la silice	1994	2718	49,8 %	3,4 %
Broyé au jet 6	Carbone de pyrolyse broyé au jet	3073	4564	69,8 %	20,5 %

[0097] [Tableau 3]

[0098] Mélange de caoutchouc : Le caoutchouc avec une charge particulière de 50 pce a été préparé en utilisant les quantités de particules fines et d'agents durcisseurs indiquées dans le tableau 4 et le caoutchouc naturel SMR20, le caoutchouc butadiène Buna CB24 (Lanxess) ou le caoutchouc styrène butadiène Kralex SBR 1502 (Synthos) comme indiqué dans le tableau 5 ci-dessous. En outre, deux échantillons ont été préparés avec 100 pce de caoutchouc naturel (qualité SMR20) par mélange à sec en utilisant 50 pce tels que reçus de noir de carbone Sterling SO (exemple comparatif 7) ou de carbone de pyrolyse commercial (exemple comparatif 8, noir de carbone technique, Recoil Sp. z o.o., Myślenice, Pologne). Toutes les compositions ont été mélangées dans un mélangeur Brabender Prep de 439 mL avec deux rotors à cames. Des échantillons mélangés secs (humidité des granulés < 1 % en poids) ont été préparés en deux étapes, comme décrit dans le tableau 6. Des échantillons mélangés secs (humidité des granulés < 1 % en poids) ont été préparés en trois étapes, comme décrit dans le tableau 7. Quelle que soit le procédé utilisé, après chaque étape de mélange, les composés ont été mis en feuille sur un broyeur à 2 rouleaux fonctionnant à 50 °C et à environ 22 tr/min, suivi d'un cerclage pendant 60 secondes et de six passages avec un espacement d'environ 5 mm, avec un temps de repos avant la prochaine étape de mélange (ou de dur-

cissement, après la dernière étape) d'au moins 3 heures. Le durcissement a été effectué dans une presse chauffée (150 °C, 2500 livres), pendant un temps T90 + 10 % de T90 comme déterminé par un rhéomètre à caoutchouc conventionnel, où T90 est le temps nécessaire pour atteindre 90 % de vulcanisation.

Si69a	4
6PPDb	2 ou 2,5
TMQ ^c	1,5
Oxyde de zinc ^d	3
Acide stéarique ^d	2
Billes de cire ^e	1,5
TBBS ^f	1,4
Soufre ^d	1,2

[0099] Tableau 4

[0100] [Tableau 4]

- a. Utilisé uniquement dans les formulations contenant de la silice ;
bis[3-(triéthoxysilyl)propyl]polysulfure de HB Chemical
- b. 2 pce pour les granulés dont l'humidité est < 1 % en poids, sinon 2,5 pce ; N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine, Stangard 6PPD (norme Harwick)
- c. poly(1,2-dihydro-2,2,4-triméthyl-quinoléine), Antioxydant DQ pellets (Akrochem Corporation)
- d. d'Akrochem Corporation
- e. AKROWAXTM 5031 (Akrochem Corporation)
- f. N-tert-butyl-2 benzothiazole sulfénamide (Akrochem Corporation)

[0101] [Tableaux5]

ID de l'expérience	NR, pce	SBR, pce	1. BR, pce
Échantillon 1	100	0	0
Exemple comparatif 1	100	0	0
Échantillon 2	100	0	0
Exemple comparatif 2	100	0	0
Exemple comparatif 2a	100	0	0
Échantillon 3	0	100	0
Exemple comparatif 3	0	100	0
Échantillon 4	50	0	50
Exemple comparatif 4	50	0	50
Échantillon 5	100	0	0
Exemple comparatif 5	100	0	0
Exemple comparatif 5a	100	0	0
Échantillon 6	100	0	0
Exemple comparatif 6	100	0	0

[0102] [Tableau 5]

[0103] [Tableaux6]

Protocoles de mélange à sec - Phase 1	
Facteur de remplissage, %	65
Vitesse du rotor, tr/min	80
Température initiale, °C	70
Temps (s)	Description
0	Ajouter le polymère
30	Ajouter 3/4 de charge
90	Raclar/brosser, ajouter les charges restantes et les particules fines pré-mélangées (ZnO, acide stéarique, cire, 6PPD, TMQ)
	Raclar/brosser à 140 °C
	Vider à 150 °C
Étape 2	
Facteur de remplissage, %	63
Vitesse du rotor, tr/min	60
Température initiale, °C	60
Temps (s)	Description
0	Ajouter 1/2 du mélange maître, les agents durcisseurs et 1/2 du mélange maître.
30	Raclar/brosser
90	Vider – ajuster la vitesse du rotor pour ne pas dépasser 110 °C

[0104] [Tableau 6]

[0105] [Tableaux7]

Protocoles de mélange à sec - Phase 1	
Facteur de remplissage, %	65
Vitesse du rotor, tr/min	80
Température initiale, °C	100
Temps (s)	Description
0	Ajouter le polymère
30	Ajouter 3/4 de charge et Si69 le cas échéant
90	Racler/brosser, ajouter les charges restantes à 125 °C.
	Racler/brosser et ajouter 2 pce de 6PPD à 140 °C.
	Vider à 150 °C
Étape 2	
Facteur de remplissage, %	63
Vitesse du rotor, tr/min	70
Température initiale, °C	60
Temps (s)	Description
0	Ajouter le composé de l'étape 1
45	Ajouter les particules fines pré-mélangées (ZnO, acide stéarique, cire, 0,5 pce de 6PPD, TMQ)
90	Racler/brosser
240	Vider à 240 secondes ou 150 °C, selon ce qui se présente en premier
Étape 3	
Facteur de remplissage, %	61
Vitesse du rotor, tr/min	60
Température initiale, °C	60
Temps (s)	Description
0	Ajouter 1/2 du mélange maître, les agents

	durcisseurs et 1/2 du mélange maître.
30	Racler/brosser
90	Vider – ajuster la vitesse du rotor pour ne pas dépasser 110 °C

[0106] [Tableau 7]

[0107] Les tests suivants ont été utilisés pour obtenir des données de performance sur chacun des vulcanisats. La contrainte de traction à 100 % d'allongement (M100) et la contrainte de traction à 300 % d'allongement (M300) ont été évaluées par la norme ASTM D412 (Méthode de test A, type C) à 23 °C, 50 % d'humidité relative et à une vitesse de traverse de 500 mm/min. Des extensomètres ont été utilisés pour mesurer la contrainte de traction. Le rapport de M300/M100 est appelé rapport de contrainte de traction (ou rapport de module). La résistance à la déchirure de type B des échantillons de caoutchouc durcis est mesurée selon la norme ATSM D624 à 23 °C. Des échantillons durcis ont été coupés sur une guillotine pour les préparer pour une analyse de macrodispersion. Les images ont été capturées numériquement en utilisant une caméra Idea 5Mp Color Mosaic et un logiciel d'imagerie Spot Imaging version 5.6.11 (Spot Imaging, Sterling Heights, MI, USA) en conjonction avec un microscope Olympus BH-2 (une lumière annulaire a été utilisée comme source d'éclairage en mode réflexion). L'agrandissement global de l'image capturée était multiplié par 100. Picassa (Google) a été utilisé pour améliorer le contraste des particules par rapport à l'arrière-plan. Le logiciel NIH ImageJ a été utilisé pour identifier et quantifier les agglomérats avec la méthode de seuillage automatique par défaut et le nivellement d'arrière-plan approprié (défini via le rayon de la boule de soustraction d'arrière-plan) et les boucles d'érosion et pour distinguer les marques de couteau, qui ont tendance à avoir une circularité inférieure à 0,3, des agglomérats (circularité de 0,3 ou plus). Le logiciel ImageJ a été utilisé pour définir le diamètre équivalent de surface de l'objet correspondant dans l'image binaire (diamètre équivalent de surface = $(4 \times \text{surface des objets sombres} / \pi)^{1/2}$). Trois images provenant de zones choisies au hasard de l'échantillon ont été mesurées pour chaque échantillon, les agglomérats ayant un diamètre d'au moins 5 micromètres étant considérés comme « non dispersés ».

[0108] Les propriétés des vulcanisats sont indiquées ci-dessous dans le tableau 8. Les résultats montrent que la proportion réduite de gros agglomérats dans le carbone récupéré broyé par voie humide des exemples est en corrélation avec une zone non dispersée réduite et un rapport de module et une résistance à la déchirure améliorés par rapport aux vulcanisats composites élastomères ayant une plus grande proportion de tels agglomérats. Les résultats sont présentés sur la [Fig.4]. Les triangles indiquent des échantillons comparatifs et les cercles indiquent des échantillons préparés selon les

modes de réalisation de l'invention.

[0109] [Tableaux8]

ID de l'expérience	Module de 300 %/module de 100 %	Zone non dispersée : Photos numériques (%)
Échantillon 1	5,5	4,1
Exemple comparatif 1	5,5	4,9
Échantillon 2	5,6	4,8
Exemple comparatif 2	5,2	8,3
Exemple comparatif 2a	5,2	3,4
Échantillon 3	4,7	4,1
Exemple comparatif 3	4,4	9,2
Échantillon 4	4,8	5,0
Exemple comparatif 4	4,7	10,0
Échantillon 5	5,2	5,5
Exemple comparatif 5	5,2	9,0
Exemple comparatif 5a	5,0	4,9
Échantillon 6	5,0	2,8
Exemple comparatif 6	5,2	5,7
Exemple comparatif 7	5,0	4,3
Exemple comparatif 8	5,3	10,4

[0110] [Tableau 8]

[0111] Exemple 4

[0112] De l'eau traitée par osmose inverse et 36 g de carbone de pyrolyse commercial (Technical Carbon Black, Reoil SP. z o.o., Myślenice, Pologne) sont chargés dans un broyeur à boulets d'un demi-gallon contenant un mélange de milieux en acier d'un demi-pouce (3320 g) et d'un quart de pouce (2130 g). Suffisamment d'eau est ajoutée pour produire un mélange de 25 % en poids. Le broyeur est exploité en continu à 82 tr/min dans des conditions ambiantes pendant 24 heures. Le mélange résultant a été retiré du broyeur et isolé du milieu de broyage pour obtenir une suspension de carbone récupéré broyé par voie humide ayant un d₅₀ ne dépassant pas 2700 nm et pas plus de 15 % de particules ayant un diamètre supérieur à 5 micromètres tel que mesuré en utilisant de la méthode SEM décrite ci-dessus. La suspension est distillée pour éliminer

l'eau jusqu'à ce que la teneur en matières solides soit d'environ 65-70 %, après quoi la suspension partiellement séchée est séchée dans un four à 125 °C jusqu'à ce que la teneur en humidité soit d'environ 40-50 %. La charge humide résultante est granulée comme décrit ci-dessus. Les granulés résultants sont utilisés tels quels sans séchage ou séchés jusqu'à une teneur en humidité inférieure à 1 % et combinés à un élastomère pour former un composite élastomère.

[0113] La description ci-dessus des modes de réalisation préférés de la présente invention a été présentée aux fins d'illustration et de description. Elle n'est pas destinée à être exhaustive ou à limiter l'invention à la forme précise divulguée. Des modifications et des variations sont possibles à la lumière des enseignements ci-dessus ou peuvent être acquises à partir de la pratique de l'invention. Les modes de réalisation ont été choisis et décrits afin d'expliquer les principes de l'invention et son application pratique pour permettre à l'homme du métier d'utiliser l'invention dans divers modes de réalisation et avec diverses modifications adaptées à l'usage particulier envisagé. Il est prévu que la portée de l'invention soit définie par les revendications annexées à la présente et par leurs équivalents.

[0114] Ce qui est revendiqué est :

Revendications

- [Revendication 1] Procédé de traitement de carbone particulaire, comprenant :
- la combinaison de carbone de pyrolyse avec de l'eau pour former un mélange pour former une suspension initiale ayant 1-35 % en poids de matières solides ; et
 - le broyage du carbone de pyrolyse pour former une suspension broyée comprenant du carbone récupéré broyé par voie humide et de l'eau ; une distribution granulométrique pondérée en volume du carbone récupéré broyé par voie humide mesurée par microscopie électronique à balayage ayant un ou plusieurs D50 de pas plus de 2700 nm et pas plus de 15 % de particules ayant un diamètre de particule supérieur à 5 micromètres.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, dans lequel D50 est de 1000 nm à 2700 nm, par exemple, de 1200 nm à 2500 nm.
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel D75 est de 2500 nm à 3300 nm, par exemple, de 1700 nm à 3000 nm.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1-3, dans lequel de 3 % à 10 % des particules de carbone récupéré broyé par voie humide ont un diamètre de particule supérieur à 5 micromètres.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1-4, dans lequel pas plus de 65 % des particules de carbone récupéré broyé par voie humide ont un diamètre de particule supérieur à 2 micromètres, par exemple de 25 à 60 %.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1-5, comprenant en outre l'élimination des contaminants macroscopiques de la suspension initiale.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1-6, dans lequel la suspension initiale contient jusqu'à 25 % en poids de matières solides.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1-7, dans lequel la combinaison comprend en outre la combinaison d'au moins une charge supplémentaire avec l'eau pour former la suspension initiale.
- [Revendication 9] Procédé selon la revendication 8, dans lequel la charge supplémentaire peut être choisie dans le groupe constitué par le noir de carbone, le noir de carbone revêtu de silice, la silice

précipitée, le carbone hydrothermal, les polysaccharides d'ingénierie, le graphène, l'oxyde de graphène, l'oxyde de graphène réduit, la nanocellulose, la lignine, les argiles, les nanoargiles, les oxydes métalliques, les carbonates métalliques, les nanotubes de carbone à paroi unique, les nanotubes de carbone à parois multiples, les nanostructures de carbone, les particules revêtues de noir de carbone et les mélanges de deux de ceux-ci ou plus.

- [Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1-9, dans lequel le broyage est effectué avec au moins un appareil choisi parmi un mélangeur à couteaux, un broyeur à boulets, un broyeur à fluides, un homogénéisateur, un attriteur, un broyeur à billes horizontal, un broyeur à rotor stator et un broyeur colloïdal.
- [Revendication 11] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1-10, comprenant en outre l'ajout d'au moins une charge additionnelle choisie parmi le noir de carbone, le noir de carbone traité au silicium, le noir de carbone revêtu de silice, les particules revêtues de noir de carbone et la silice précipitée à la suspension broyée pour amener la teneur en matières solides du mélange de carbone mélangé par voie humide résultant à 25-70 % en poids.
- [Revendication 12] Procédé selon la revendication 11, dans lequel l'ajout comprend l'ajout d'une suspension aqueuse comprenant la au moins charge additionnelle.
- [Revendication 13] Procédé selon l'une quelconque des revendications 11-12, comprenant en outre la densification du mélange de carbone mélangé par voie humide.
- [Revendication 14] Procédé selon la revendication 13, dans lequel la densification comprend la pelletisation du mélange de carbone mélangé par voie humide pour former des granulés ou le séchage par pulvérisation du mélange de carbone mélangé par voie humide.
- [Revendication 15] Procédé selon la revendication 14, comprenant en outre le séchage des granulés.
- [Revendication 16] Procédé l'une quelconque des revendications 1-15, dans lequel :
- l'eau est un courant continu d'eau ;
 - la suspension broyée est un courant continu de la suspension broyée ;
 - la combinaison comprend le dosage du carbone de pyrolyse dans le courant continu d'eau.

- [Revendication 17] Procédé selon la revendication 16, dans lequel la combinaison comprend en outre le dosage d'au moins une charge supplémentaire dans le courant continu d'eau.
- [Revendication 18] Procédé selon la revendication 17, dans lequel la charge supplémentaire est choisie dans le groupe constitué par le noir de carbone, le noir de carbone traité au silicium, le noir de carbone revêtu de silice, la silice précipitée, le carbone hydrothermal, les polysaccharides d'ingénierie, le graphène, l'oxyde de graphène, l'oxyde de graphène réduit, la nanocellulose, la lignine, les argiles, les nanoargiles, les oxydes métalliques, les carbonates métalliques, les nanotubes de carbone à paroi unique, les nanotubes de carbone à parois multiples, les nanostructures de carbone, les particules revêtues de noir de carbone et les mélanges de deux de ceux-ci ou plus.
- [Revendication 19] Procédé selon l'une quelconque des revendications 16-18, comprenant en outre le dosage d'au moins une charge additionnelle choisie parmi le noir de carbone, le noir de carbone traité au silicium, le noir de carbone revêtu de silice, les particules revêtues de noir de carbone et la silice précipitée dans le courant continu de la suspension broyée pour amener la teneur en matières solides du courant continu résultant de carbone mélangé par voie humide à 25-70 % en poids.
- [Revendication 20] Procédé selon la revendication 19, dans lequel le dosage comprend le dosage d'une suspension aqueuse de la charge additionnelle dans le courant continu de la suspension broyée.
- [Revendication 21] Procédé selon l'une quelconque des revendications 16-20, comprenant en outre la granulation du mélange de carbone mélangé par voie humide.
- [Revendication 22] Procédé selon l'une quelconque de la revendication 21, dans lequel la granulation comprend la pelletisation du mélange de carbone mélangé par voie humide pour former des granulés ou le séchage par pulvérisation du mélange de carbone mélangé par voie humide.
- [Revendication 23] Procédé selon la revendication 22, comprenant en outre le séchage des granulés.
- [Revendication 24] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1-23, comprenant en outre la granulation des matières solides dans la suspension broyée.
- [Revendication 25] Procédé selon la revendication 24, dans lequel la granulation comprend le séchage par pulvérisation de la suspension broyée ou la pelletisation des matières solides dans la suspension broyée.
- [Revendication 26] Granulé produit par le procédé selon l'une quelconque des reven-

dications 1-25.

- [Revendication 27] Charge particulaire comprenant au moins 10 % en poids (base sèche) de carbone récupéré, dans laquelle une distribution granulométrique pondérée en volume du carbone récupéré mesurée par microscopie électronique à balayage a un ou plusieurs D50 de pas plus de 2700 nm et pas plus de 15 % de particules ayant un diamètre de particule supérieur à 5 micromètres.
- [Revendication 28] Charge particulaire selon la revendication 27, dans laquelle D50 est de 1000 nm à 2700 nm, par exemple, de 1200 nm à 2500 nm.
- [Revendication 29] Charge particulaire selon la revendication 27 ou 28, dans laquelle D75 est de 2500 nm à 3300 nm, par exemple, de 1700 nm à 3000 nm.
- [Revendication 30] Charge particulaire selon l'une quelconque des revendications 27-29, dans laquelle de 3 % à 10 % des particules de carbone récupéré broyé par voie humide ont un diamètre de particule supérieur à 5 micromètres.
- [Revendication 31] Charge particulaire selon l'une quelconque des revendications 27-30, dans laquelle pas plus de 65 % des particules de carbone récupéré broyé par voie humide ont un diamètre de particule supérieur à 2 micromètres, par exemple de 25 à 60 %.
- [Revendication 32] Charge particulaire selon l'une quelconque des revendications 27-31, dans laquelle la charge particulaire comprend 10 – 100 % en poids, 10-90 % en poids, 15-80 % en poids, 20-60 % en poids ou 30-50 % en poids de carbone récupéré.
- [Revendication 33] Charge particulaire selon l'une quelconque des revendications 27-32, comprenant en outre une ou plusieurs charges supplémentaires choisies parmi le noir de carbone, le noir de carbone traité au silicium, le noir de carbone revêtu de silice, la silice précipitée, le carbone hydrothermal, les polysaccharides d'ingénierie, le graphène, l'oxyde de graphène, l'oxyde de graphène réduit, la nanocellulose, la lignine, les argiles, les nanoargiles, les oxydes métalliques, les carbonates métalliques, les nanotubes de carbone à paroi unique, les nanotubes de carbone à parois multiples, les nanostructures de carbone et les particules revêtues de noir de carbone.
- [Revendication 34] Charge particulaire selon l'une quelconque des revendications 27-33, dans laquelle la charge particulaire a une teneur en humidité de 15 à 80 % en poids, par exemple 40-60 % en poids.
- [Revendication 35] Charge particulaire selon l'une quelconque des revendications 27-34, dans laquelle la charge particulaire est sous la forme de granulés.
- [Revendication 36] Charge particulaire selon la revendication 35, dans laquelle les granulés

- ont une teneur en humidité de 15-80 % en poids, par exemple 40-60 % en poids.
- [Revendication 37] Charge particulière selon la revendication 36, dans laquelle les granulés comprennent pas plus de 3 % d'eau.
- [Revendication 38] Charge particulière selon l'une quelconque des revendications 35-37, dans laquelle les granulés se composent essentiellement de la charge particulière, d'eau facultative et de liant facultatif.
- [Revendication 39] Granulé comprenant la charge particulière selon l'une quelconque des revendications 27-38 et comprenant en outre au moins une charge additionnelle choisie parmi le noir de carbone, le noir de carbone traité au silicium, le noir de carbone revêtu de silice, les particules revêtues de noir de carbone et la silice précipitée.
- [Revendication 40] Charge particulière selon l'une quelconque des revendications 27-38, dans laquelle le carbone récupéré est du carbone récupéré broyé par voie humide.
- [Revendication 41] Composite élastomère comprenant un mélange d'un élastomère et de 30-90 pce d'une charge particulière, dans lequel la charge particulière comprend au moins 10 % en poids de carbone récupéré ayant un ou plusieurs D50 (pondéré en volume) de pas plus de 2700 nm et pas plus de 15 % (pondéré en volume) de particules ayant un diamètre de particule supérieur à 5 micromètres tel que mesuré par microscopie électronique à balayage.
- [Revendication 42] Composite élastomère selon la revendication 41, dans lequel la charge particulière comprend 10-100 % en poids, 10-90 % en poids, 15-80 % en poids, 20-60 % en poids ou 30-50 % en poids de carbone récupéré.
- [Revendication 43] Composite élastomère selon la revendication 41 ou 42, dans lequel D50 est de 1000 nm à 2700 nm, par exemple, de 1200 nm à 2500 nm.
- [Revendication 44] Composite élastomère selon l'une quelconque des revendications 41-43, dans lequel D75 est de 2500 nm à 3300 nm, par exemple, de 1700 nm à 3000 nm.
- [Revendication 45] Composite élastomère selon l'une quelconque des revendications 41-44, dans lequel de 3 % à 10 % des particules de carbone récupéré broyé par voie humide ont un diamètre de particule supérieur à 5 micromètres.
- [Revendication 46] Composite élastomère selon l'une quelconque des revendications 41-45, dans lequel pas plus de 65 % des particules de carbone récupéré ont un diamètre de particule supérieur à 2 micromètres, par exemple de 25 à 60 %.
- [Revendication 47] Composite élastomère selon l'une quelconque des revendications 41-46,

dans lequel la charge particulaire est présente en une quantité de 30-70 pce, par exemple, 35-60 ou 40-55 pce.

- [Revendication 48] Composite élastomère selon l'une quelconque des revendications 41-47, dans lequel le composite élastomère présente une macrodispersion d'au plus $0,03x+4,4$, où x est le pourcentage de carbone récupéré dans la charge particulaire et la macrodispersion est un pourcentage de surface de particules de charge non dispersées supérieures à $5\text{ }\mu\text{m}$ déterminé par microscopie optique en mode réflexion.
- [Revendication 49] Composite élastomère selon l'une quelconque des revendications 41-48, dans lequel le composite élastomère présente une macrodispersion de $0,03x$ à $0,03x + 4,4$, où x est le pourcentage de carbone récupéré dans la charge particulaire et la macrodispersion est un pourcentage de surface de particules de charge non dispersées supérieures à $5\text{ }\mu\text{m}$ déterminé par microscopie optique en mode réflexion.
- [Revendication 50] Composite élastomère selon l'une quelconque des revendications 41-49, dans lequel la charge particulaire comprend en outre un ou plusieurs parmi le noir de carbone, le noir de carbone traité au silicium, le noir de carbone revêtu de silice, la silice précipitée, le carbone hydrothermal, les polysaccharides d'ingénierie, le graphène, l'oxyde de graphène, l'oxyde de graphène réduit, la nanocellulose, la lignine, les argiles, les nanoargiles, les oxydes métalliques, les carbonates métalliques, les nanotubes de carbone à paroi unique, les nanotubes de carbone à parois multiples, les nanostructures de carbone et les particules revêtues de noir de carbone.
- [Revendication 51] Composite élastomère selon l'une quelconque des revendications 41-50, dans lequel la charge particulaire est du carbone récupéré et du noir de carbone, dans lequel le composite élastomère présente une macrodispersion d'au plus $1,9\ln(x) + 1,2$, où x est le pourcentage de carbone récupéré dans la charge particulaire et la macrodispersion est un pourcentage de surface de particules de charge non dispersées supérieures à $5\text{ }\mu\text{m}$ déterminé par microscopie optique en mode réflexion.
- [Revendication 52] Composite élastomère selon l'une quelconque des revendications 41-51, dans lequel la charge particulaire est du carbone récupéré et du noir de carbone et dans lequel le composite élastomère présente une macrodispersion de $1,9\ln(x) - 3,2$ à $1,9\ln(x) + 0,2$, où x est le pourcentage de carbone récupéré dans la charge particulaire et la macrodispersion est un pourcentage de surface de particules de charge non dispersées supérieures à $5\text{ }\mu\text{m}$ déterminé par microscopie optique en mode réflexion.

- [Revendication 53] Composite élastomère selon l'une quelconque des revendications 41-52, dans lequel l'élastomère est choisi parmi les caoutchoucs naturels, les caoutchoucs naturels fonctionnalisés, les caoutchoucs styrène-butadiène, les caoutchoucs styrène-butadiène fonctionnalisés, les caoutchoucs polybutadiène, les caoutchoucs polybutadiène fonctionnalisés, les caoutchoucs polyisoprène, les copolymères éthylène-propylène, les caoutchoucs à base d'isobutylène, les caoutchoucs polychloroprène, les caoutchoucs nitrile, les caoutchoucs nitrile hydrogénés, les caoutchoucs polysulfure, les élastomères de polyacrylate, les fluoroélastomères, les perfluoroélastomères et leurs mélanges.
- [Revendication 54] Composite élastomère selon l'une quelconque des revendications 41-53, dans lequel le carbone récupéré est du carbone récupéré broyé par voie humide.
- [Revendication 55] Composite élastomère selon l'une quelconque des revendications 41-54, dans lequel le composite élastomère est un composite élastomère vulcanisé.
- [Revendication 56] Bande de roulement comprenant un vulcanisat d'un mélange comprenant le composite élastomère selon l'une quelconque des revendications 41-54 et un ensemble durcisseur.
- [Revendication 57] Article comprenant un vulcanisat d'un mélange comprenant le composite élastomère selon l'une quelconque des revendications 41-54 et un ensemble durcisseur, dans lequel l'article est choisi parmi les bandes de roulement, les sous-chapes, les garnitures intérieures, les parois latérales, les inserts de paroi latérale, la couche de liaison en fil de fer et la gomme de coussin pour les pneus retraités ou dans lequel l'article est choisi parmi les flexibles, les doublures, les revêtements, les joints, les joints de culasse, les articles anti-vibrations, les chenilles, les patins de chenilles pour les équipements de véhicules à chenilles, les supports de moteur, les stabilisateurs antisismiques, les écrans d'équipements miniers, les revêtements d'équipements miniers, les bandes transporteuses, les revêtements de chute, les chemises de pompe à lisier, les roues de pompe à boue, les sièges de soupape, les corps de soupape, les moyeux de piston, les tiges de piston, les plongeurs, les roues pour mélanger les boues et les roues de pompe à lisier, les chemises de broyeur, les cyclones et les hydrocyclones, les joints de dilatation, les revêtements pour pompes de dragage et pompes de moteur hors-bord pour équipement marin, les joints d'arbre pour applications marines, pétrolières, aérospatiales et autres, les arbres d'hélice, les re-

- vêtements de tuyauterie, les supports de moteur, les bagues, les coupe-froid, les essuie-glaces, les composants automobiles, les joints, les joints de culasse, les boîtiers, les éléments de roue et les éléments de voie
- [Revendication 58] Article selon la revendication 57, dans lequel l'article est incorporé dans des pneus pneumatiques, des pneus non pneumatiques ou des pneus pleins.
- [Revendication 59] Vulcanisat d'un mélange comprenant le composite élastomère selon l'une quelconque des revendications 41-54 et un ensemble durcisseur, dans lequel le vulcanisat a des propriétés de fatigue équivalentes ou inférieures à 90 % de celles d'un vulcanisat produit par le même procédé et avec la même composition sauf que du noir de carbone ASTM N550 est utilisé à la place du carbone récupéré.
- [Revendication 60] Vulcanisat d'un mélange comprenant le composite élastomère selon l'une quelconque des revendications 41-54 et un ensemble durcisseur, dans lequel le vulcanisat présente une macrodispersion d'au plus $0,03x+4,4$, où x est le pourcentage de carbone récupéré dans la charge particulaire et la macrodispersion est un pourcentage de surface de particules de charge non dispersées supérieures à $5\text{ }\mu\text{m}$ déterminé par microscopie optique en mode réflexion.
- [Revendication 61] Vulcanisat d'un mélange comprenant le composite élastomère selon l'une quelconque des revendications 41-54 et un ensemble durcisseur, dans lequel le vulcanisat présente une macrodispersion de $0,03x$ à $0,03x+4,4$, où x est le pourcentage de carbone récupéré dans la charge particulaire et la macrodispersion est un pourcentage de surface de particules de charge non dispersées supérieures à $5\text{ }\mu\text{m}$ déterminé par microscopie optique en mode réflexion.
- [Revendication 62] Vulcanisat d'un mélange comprenant le composite élastomère selon l'une quelconque des revendications 41-54 et un ensemble durcisseur, dans lequel la charge particulaire est du carbone récupéré et du noir de carbone et dans lequel le vulcanisat présente une macrodispersion d'au plus $1,9\ln(x)+0,2$, où x est le pourcentage de carbone récupéré dans la charge particulaire et la macrodispersion est un pourcentage de surface de particules de charge non dispersées supérieures à $5\text{ }\mu\text{m}$ déterminé par microscopie optique en mode réflexion.
- [Revendication 63] Vulcanisat d'un mélange comprenant le composite élastomère selon l'une quelconque des revendications 41-54 et un ensemble durcisseur, dans lequel la charge particulaire est du carbone récupéré et du noir de carbone et dans lequel le composite élastomère présente une macro-

- dispersion de $1,9\ln(x) - 3,2$ à $1,9\ln(x) + 0,2$, où x est le pourcentage de carbone récupéré dans la charge particulaire et la macrodispersion est un pourcentage de surface de particules de charge non dispersées supérieures à $5\text{ }\mu\text{m}$ déterminé par microscopie optique en mode réflexion.
- [Revendication 64] Composite élastomère comprenant un mélange d'un élastomère et de 30-90 pce de charge particulaire, dans lequel la charge particulaire comprend au moins 10 % en poids de carbone récupéré, dans lequel le composite élastomère présente une macrodispersion d'au plus $0,03x + 4,4$, où x est le pourcentage de carbone récupéré dans la charge particulaire et la macrodispersion est un pourcentage de surface de particules de charge non dispersées supérieures à $5\text{ }\mu\text{m}$ déterminé par microscopie optique en mode réflexion.
- [Revendication 65] Composite élastomère selon la revendication 64, dans lequel le composite élastomère présente une macrodispersion de $0,03x$ à $0,03x + 4,4$, où x est le pourcentage de carbone récupéré dans la charge particulaire et la macrodispersion est un pourcentage de surface de particules de charge non dispersées supérieures à $5\text{ }\mu\text{m}$ déterminé par microscopie optique en mode réflexion.
- [Revendication 66] Composite élastomère comprenant un mélange d'un élastomère et de 30-90 pce de charge particulaire, dans lequel la charge particulaire comprend au moins 10 % en poids de carbone récupéré et le reste étant du noir de carbone, dans lequel le composite élastomère présente une macrodispersion d'au plus $1,9\ln(x) + 1,2$, où x est le pourcentage de carbone récupéré dans la charge particulaire et la macrodispersion est un pourcentage de surface de particules de charge non dispersées supérieures à $5\text{ }\mu\text{m}$ déterminé par microscopie optique en mode réflexion.
- [Revendication 67] Composite élastomère selon la revendication 66, dans lequel le composite élastomère présente une macrodispersion de $1,9\ln(x) - 3,2$ à $1,9\ln(x) + 1,2$, où x est le pourcentage de carbone récupéré dans la charge particulaire et la macrodispersion est un pourcentage de surface de particules de charge non dispersées supérieures à $5\text{ }\mu\text{m}$ déterminé par microscopie optique en mode réflexion.
- [Revendication 68] Composite élastomère selon l'une quelconque des revendications 64-67, dans lequel le composite élastomère est vulcanisé.
- [Revendication 69] Composite élastomère selon l'une quelconque des revendications 64-68, dans lequel le carbone récupéré est du carbone récupéré broyé par voie humide.
- [Revendication 70] Composite élastomère selon l'une quelconque des revendications 64-69,

dans lequel le carbone récupéré a un ou plusieurs D50 (pondéré en volume) de pas plus de 2700 nm et pas plus de 15 % (pondéré en volume) de particules ayant un diamètre de particule supérieur à 5 micromètres tel que mesuré par microscopie électronique à balayage.

[Fig. 1]

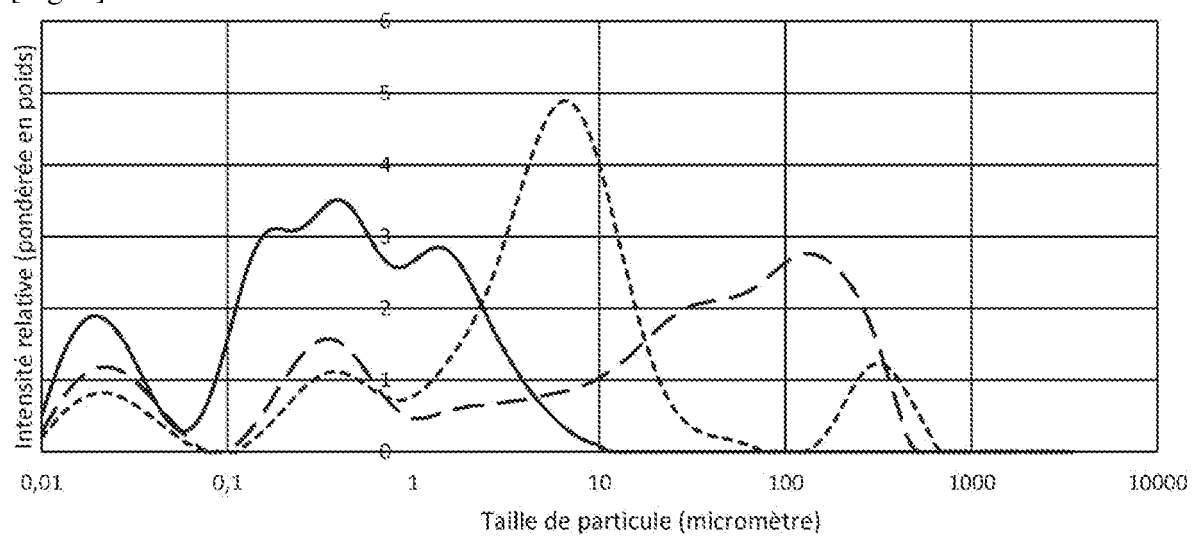


Figure 1

[Fig. 2]

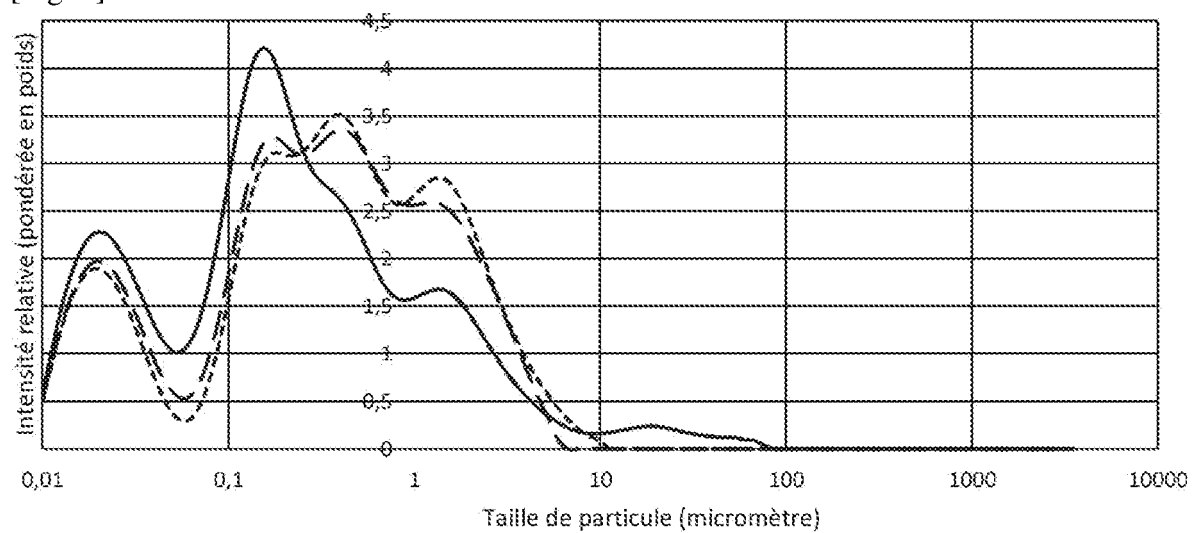


Figure 2

[Fig. 3]

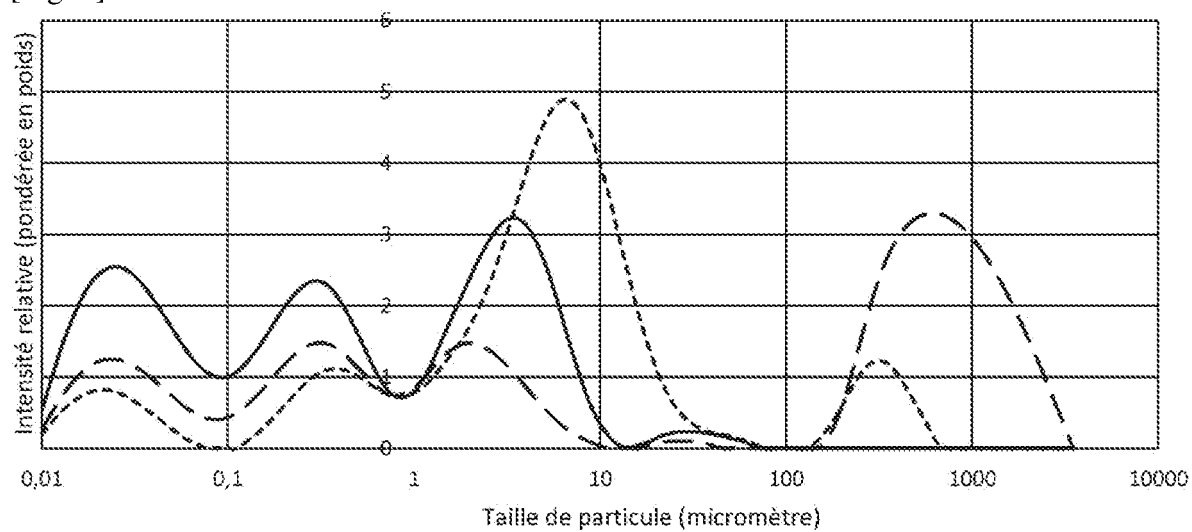


Figure 3

[Fig. 4]

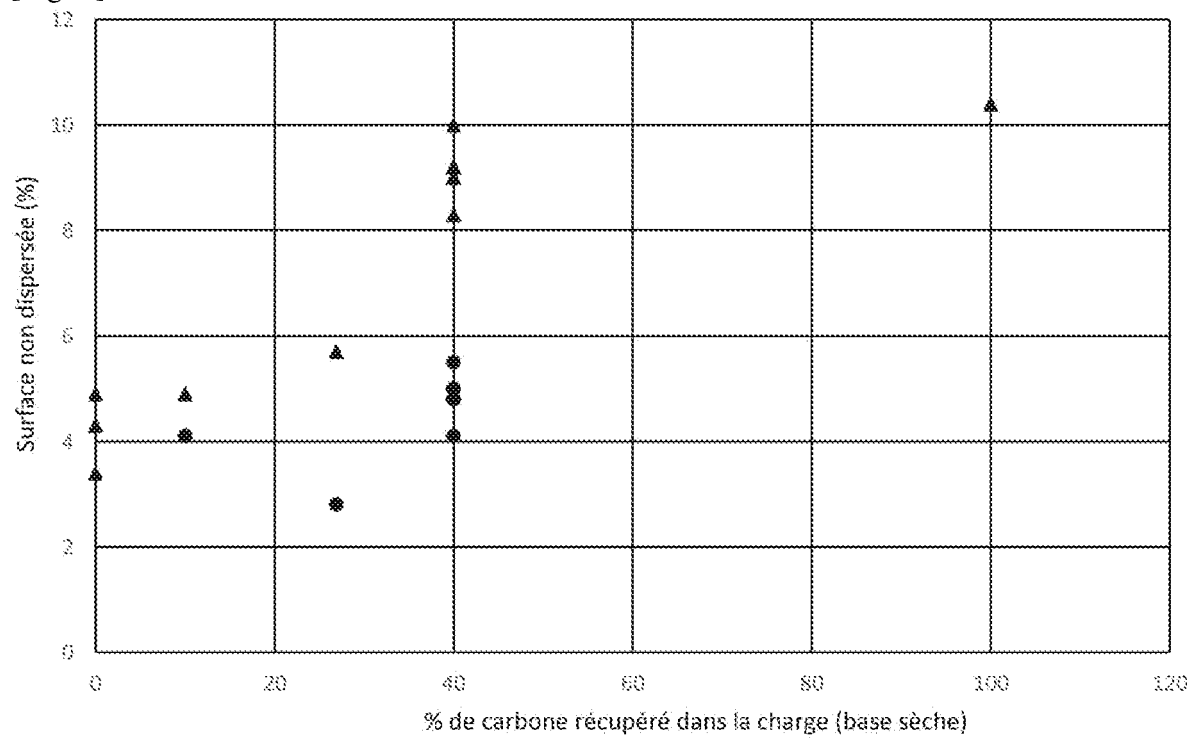


Figure 4