

EXAMEN EUROPÉEN DE QUALIFICATION 2003

EPREUVE B CHIMIE

Cette épreuve contient :

- | | | |
|---|---------------------------------------|--------------------|
| * | Annexe 1
Description de la Demande | 2003/B(Ch)/f/1-9 |
| * | Annexe 2
Notification | 2003/B(Ch)/f/10-11 |
| * | Annexe 3
Document D 1 | 2003/B(Ch)/f/12-16 |
| * | Annexe 4
Document D 2 | 2003/B(Ch)/f/17-22 |

Annexe 1 (Demande)

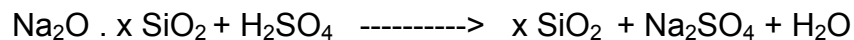
DESCRIPTION DE LA DEMANDE

La présente invention a pour objet une silice précipitée qui peut être utilisée comme charge renforçante dans des compositions de caoutchouc, notamment dans la fabrication de bandes de roulement de pneumatiques.

- 5 La présente invention a aussi pour objet un procédé qui permet de préparer ladite silice précipitée.

Il est bien connu de l'homme de l'art que la silice précipitée, dont la formule chimique est SiO_2 , peut être obtenue par réaction du silicate de sodium de formule $\text{Na}_2\text{O} \cdot x \text{SiO}_2$

- 10 (x étant un nombre variant suivant le silicate de sodium choisi) avec un acide minéral par exemple de l'acide sulfurique selon le schéma de réaction suivant :



- 15 dans laquelle la silice obtenue précipite. Au cours de la précipitation un réseau tri-dimensionnel de silice est formé, conduisant à l'obtention de particules de silice, qui de manière générale possèdent une structure poreuse.

- 20 Il est de plus connu de l'homme de l'art que l'utilisation de silice précipitée dans des compositions de caoutchouc, en particulier dans la fabrication de pneumatiques, permet d'améliorer certaines propriétés mécaniques desdites compositions ou pneumatiques les comprenant. La silice précipitée est alors dite posséder des propriétés renforçantes. On la qualifie également de charge renforçante.

- 25 Il serait souhaitable d'avoir à disposition une silice précipitée qui lorsque utilisée dans des compositions de caoutchouc pour pneumatiques confère aux pneumatiques une faible résistance au roulement, une bonne adhérence sur sol humide ou enneigé et une bonne résistance à l'usure.

- 30 Les recherches effectuées par la Demanderesse l'on conduit à trouver une telle silice précipitée. Elle se présente sous forme de billes ayant une bonne aptitude à la dispersion et des propriétés renforçantes remarquables.

Le diamètre moyen des billes de silice selon l'invention doit être au plus égal à 500 nm, afin de conserver une activité renforçante suffisante. En dessous de cette valeur, une variation du diamètre moyen n'a pas d'influence sur les propriétés renforçantes, en particulier lorsque il s'agit de la fabrication de pneumatiques.

Les billes de silice selon l'invention présentent une surface spécifique BET comprise entre 50 et 500 m²/g. De préférence, elle est comprise entre 250 et 350 m²/g. La surface spécifique BET est un paramètre usuel de mesure de la porosité des silices précipitées. Il est connu de l'homme du métier que l'activité renforçante d'une silice dépend de sa porosité et donc de cette valeur.

La prise d'huile DOP des billes de silice selon la présente invention est généralement comprise entre 180 et 450 ml/100g, et peut varier de 300 à 400 ml/100g. Cette grandeur, qui dépend également de la structure de la silice, est un paramètre usuel différent de la surface spécifique BET. Elle caractérise aussi l'activité renforçante d'une silice et indique en outre son aptitude à se disperser dans le caoutchouc.

Ces billes de silice précipitée peuvent être obtenues par le procédé suivant qui fait également l'objet de la demande. Il comprend la réaction d'une solution aqueuse d'un ou plusieurs silicates, avec un agent acidifiant ce par quoi l'on obtient une suspension de silice précipitée, puis la séparation et le séchage de cette silice, caractérisée en ce qu'on réalise la réaction de la manière suivante :

- (i) on place dans un réacteur une solution aqueuse d'un ou plusieurs silicates contenant la quantité totale du silicate devant être engagé dans la réaction, la concentration en silicate dans ledit réacteur étant inférieure à 80 g/l exprimée en g de SiO₂ par litre,
- (ii) on ajoute l'agent acidifiant dans ledit réacteur jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel égale à 7 ou inférieure,
- (iii) la réaction est effectuée sous agitation conduisant à la précipitation des billes de silice.

Selon une caractéristique essentielle dudit procédé, la concentration initiale en silicate dans le réacteur est inférieure à 80 exprimée en g de SiO_2 par litre. De préférence, cette concentration est inférieure à 70 g/l, notamment à 60 g/l. Il a été ainsi trouvé que cette concentration initiale constituait une condition importante pour conférer aux silices

5 obtenues leurs excellentes propriétés.

On peut utiliser en tant que silicate toute forme courante de silicates hydrosolubles tels que notamment les silicates de sodium ou de potassium.

10 Dans le cas où l'on utilise le silicate de sodium, celui-ci présente en général un rapport pondéral $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ compris entre 2 et 4:1, plus particulièrement entre 3,0 et 3,7:1.

La deuxième étape consiste à ajouter dans le réacteur l'agent acidifiant. L'agent acidifiant peut être un acide minéral fort tel que l'acide sulfurique, l'acide nitrique ou
15 l'acide chlorhydrique ou encore un acide organique tel que l'acide acétique, l'acide formique ou l'acide carbonique. Cette addition qui entraîne une baisse du pH du milieu réactionnel se fait jusqu'à ce qu'on atteigne une valeur égale à 7 ou inférieure, ce qui permet d'obtenir une silice aux propriétés intéressantes dont la surface spécifique BET est comprise entre 50 et 500 m^2/g .

20

Lorsque de préférence, on désire obtenir une silice caractérisée par une surface spécifique BET comprise entre 250 et 350 m^2/g et une prise d'huile DOP comprise entre 300 et 400 ml/100g, il est cependant nécessaire que le pH ne soit pas inférieur à 5,0.

25 La température du milieu réactionnel est généralement comprise entre 10 et 95°C.

La durée de la réaction dépend très fortement du domaine de pH choisi.

Pour un pH inférieur 5,0, par exemple de l'ordre 4,0, la réaction est instantanée, c'est à
30 dire que l'on obtient immédiatement une silice dont les propriétés, par exemple la surface spécifique BET, n'évoluent plus. On obtient ainsi un procédé rapide qui nécessite un faible apport en énergie et qui est donc particulièrement avantageux sur le plan industriel.

Lorsque le pH est supérieur ou égal à 5,0, la réaction évolue lentement et la structure de la silice continue de se modifier tant que la réaction n'est pas stoppée. Ainsi pour obtenir dans ces conditions de pH une silice dont la surface spécifique BET est par exemple comprise entre 250 et 350 m²/g, il est nécessaire de laisser la réaction progresser, puis
5 de la stopper lorsque la silice souhaitée est obtenue. Pour chaque valeur de pH supérieure ou égale à 5,0 et en fonction de la température de la réaction, l'homme du métier détermine à partir de quelques essais de routine quel est le temps de réaction nécessaire pour obtenir la silice recherchée. Il est noté à ce propos que la vitesse de réaction augmente avec la température du milieu réactionnel. On obtient ainsi un
10 procédé qui permet dans ces conditions de pH d'ajuster la surface spécifique BET de la silice précipitée.

Les phénomènes décrits ci-dessus ne sont pas entièrement élucidés à ce jour mais peuvent certainement s'expliquer par l'existence de différents types de mécanismes de
15 réaction en fonction du pH.

A l'issue des étapes qui viennent d'être décrites la silice précipitée est ensuite séparée, puis séchée. De préférence, le séchage se fait par pulvérisation.

20 Bien que des variations importantes de la surface spécifique BET et de la prise d'huile DOP soient possibles en fonction des conditions utilisées pour le procédé de préparation desdites silices précipitées, on notera cependant que la prise d'huile DOP et la surface spécifique BET ne sont pas des paramètres qui peuvent être ajustés indépendamment l'un de l'autre. Ces deux paramètres dépendent des conditions de pH
25 utilisées pour la préparation de la silice précipitée. La demanderesse a ainsi remarqué que pour une valeur de pH supérieure ou égale à 5,0 le choix d'une surface spécifique BET comprise entre 250 et 350 m²/g conduit obligatoirement à une prise d'huile DOP comprise entre 300 et 400 ml/100g.

30 Selon un autre aspect de l'invention, la silice précipitée obtenue selon l'invention est utilisée dans le renforcement des caoutchoucs et notamment des pneumatiques, en particulier pour la fabrication de bandes de roulement de pneumatiques. Elles confèrent à ces pneumatiques notamment une bonne adhérence sur sol humide ou enneigé, une bonne résistance à l'usure et une faible résistance au roulement, ce qui permet
35 d'effectuer des économies de carburant.

L'invention est illustrée par les exemples suivants.

Exemple 1

- 5 Dans un réacteur en acier inoxydable muni d'un système d'agitation par hélices et d'un chauffage par double enveloppe on introduit :
- 772 litres d'eau
 - 211 litres de silicate de sodium aqueux, présentant un rapport pondéral $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ égal à 3,45:1 et une densité à 20 °C égale à 1,230.
- 10

La concentration en silicate dans le réacteur est alors de 50 g/l (exprimée en g de SiO_2 par litre). On introduit dans le mélange de l'acide sulfurique dilué de densité à 20°C égale à 1,050, jusqu'à obtenir dans le milieu réactionnel une valeur de pH égale à 5,7.

- 15 Le mélange est alors porté à une température de 50°C tout en le maintenant sous agitation. On arrête la réaction après 30 minutes. La silice précipitée est séparée, lavée et séchée. On obtient alors une silice P1 sous forme de billes dont les caractéristiques sont indiquées dans le tableau I.

20 Exemples 2 à 4

L'exemple 1 est répété mais en utilisant les conditions de pH, de température et de durée de la réaction indiquées dans le tableau I . Pour les exemples 3 et 4 la silice précipitée est obtenue immédiatement. Ce tableau indique également les

- 25 caractéristiques des billes de silice P2 à P4 obtenues.

Tableau I

Silice	P1 (Exemple 1)	P2 (Exemple 2)	P3 (Exemple 3)	P4 (Exemple 4)
pH	5,7	5,3	4,0	3,0
T (°C)	50	40	20	20
Durée de la réaction	arrêtée après 47 min	arrêtée après 23 min	silice obtenue immédiatement	silice obtenue immédiatement
Surface spécifique BET (m ² /g)	270	330	180	280
Prise d'huile DOP(ml/100g)	330	380	350	420
Diamètre moyen (nm)	< 500	< 500	< 500	< 500

Exemples 5 à 8

L'invention est illustrée par les exemples suivants où des pneumatiques à carcasse radiale de dimension 175/70 R13 conventionnellement fabriqués et en tous points
5 identiques hormis la composition de caoutchouc constitutive de la bande de roulement sont utilisés.

Les compositions constitutives des bandes de roulement testées sont indiquées dans le tableau II suivant. Tous les éléments de la composition sont exprimés en poids pour
10 cent parties de caoutchouc.

Tableau II

Composition	Exemple 5	Exemple 6	Exemple 7	Exemple 8
Caoutchouc ⁽⁷⁾	100	100	100	100
Silice utilisée	50 / P1 ⁽¹⁾	50 / P2 ⁽²⁾	50 / P3 ⁽³⁾	50 / P4 ⁽⁴⁾
Agent de couplage ⁽⁵⁾	4	4	4	4
Acide stéarique	1	1	1	1
Oxyde de Zinc	2,5	2,5	2,5	2,5
Soufre	1,4	1,4	1,4	1,4
Sulfénamide ⁽⁶⁾	1,7	1,7	1,7	1,7
Diphénylguanidine	1,5	1,5	1,5	1,5

- (1) Silice P1 obtenue selon l'exemple 1
- (2) Silice P2 obtenue selon l'exemple 2
- (3) Silice P3 obtenue selon l'exemple 3
- (4) Silice P4 obtenue selon l'exemple 4
- (5) Bis(3-triéthoxysilylpropyl)-tétrasulfide
- (6) Sulfénamide : N-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfénamide
- (7) Superflex

Les propriétés des quatre pneumatiques selon l'invention munis d'une bande de roulement constituée d'une composition conforme à l'invention comprenant une des silices P1 à P4 (compositions des exemples 5 à 8) ont été évaluées et représentées dans le tableau III suivant en fonction de la silice utilisée.

Tableau III

Propriétés du pneumatique	Exemple 5 (silice P1)	Exemple 6 (silice P2)	Exemple 7 (silice P3)	Exemple 8 (silice P4)
Adhérence sur sol humide	102	102	103	100
Adhérence sur sol enneigé	121	120	104	100
Résistance au roulement	105	103	104	105
Résistance à l'usure	102	100	100	101

Adhérence sur sol humide : détermination du comportement et de la performance de pneus pour parcourir un trajet arrosé comportant différentes compositions de revêtement routiers présentant des lignes droites et des courbes. Plus grand est le nombre obtenu, meilleure est l'adhérence.

5

Adhérence sur sol enneigé : détermination du comportement et de la performance de pneus sur différents états de neige rencontrés en circulation routière hivernale. Plus grand est le nombre obtenu, meilleure est l'adhérence.

10 Résistance au roulement : plus grande est la valeur obtenue, plus faible est la résistance au roulement.

Résistance à l'usure : déterminée par le kilométrage parcouru jusqu'à ce que l'usure atteigne les témoins d'usure disposés dans les rainures. Plus grand est le nombre obtenu, meilleure est la résistance à l'usure.

15

On constate que la composition de caoutchouc conforme à l'invention confère à une bande de roulement non seulement une très faible résistance au roulement, une bonne adhérence sur sol humide ou enneigé, mais également une très bonne résistance à l'usure.

20

Revendications

1. Silice précipitée sous forme de billes dont le diamètre moyen est inférieur ou égal à 500 nm et dont la surface spécifique BET est comprise entre 50 et 500 m²/g.
2. Procédé de préparation de billes de silice précipitée comprenant la réaction d'une solution aqueuse d'un ou plusieurs silicates, avec un agent acidifiant ce par quoi l'on obtient une suspension de silice précipitée, puis la séparation et le séchage de cette silice, caractérisé en ce qu'on réalise la réaction de la manière suivante :
 - (i) on place dans un réacteur une solution aqueuse d'un ou plusieurs silicates contenant la quantité totale du silicate devant être engagé dans la réaction, la concentration en silicate dans ledit réacteur étant inférieure à 80 g/l exprimée en g de SiO₂ par litre ;
 - (ii) on ajoute l'agent acidifiant dans ledit réacteur jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel égale à 7 ou inférieure ;
 - (iii) la réaction est effectuée sous agitation conduisant à la précipitation des billes de silice.
3. Composition de caoutchouc comprenant une silice selon la revendication 1.
4. Pneumatique comprenant la composition selon la revendication 3.

Annexe 2 (NOTIFICATION)

1. Le document D1 divulgue dans les exemples 1 et 2 des silices S1 et S2, qui remplissent les conditions énoncées dans la revendication 1 de la demande présente. Ces silices peuvent être utilisées dans le renforcement des caoutchoucs, notamment dans la fabrication de pneumatiques (voir D1, page 2, premier paragraphe). L'objet des revendications 1, 3 et 4 est donc divulgué par le document D1.

La revendication 1 et les exemples 1 et 2 du document D1 décrivent de plus le procédé selon la revendication 2 de la présente demande.

L'objet des revendications 1, 3 et 4 de la demande est également anticipé par le document D2, qui décrit dans l'exemple 2 (resp. dans l'exemple 3) des billes de silice ayant une surface spécifique BET de $150 \text{ m}^2/\text{g}$ et un diamètre moyen des particules de 450 nm (resp. ayant une surface BET de $300 \text{ m}^2/\text{g}$ et un diamètre moyen des particules de 480 nm) et leur utilisation dans des compositions à base de caoutchouc pour la fabrication de pneumatiques.

L'objet des revendications 1 à 4 n'est donc pas nouveau au sens de l'article 54 CBE.

2. Si le demandeur souhaite maintenir la demande, il convient de déposer de nouvelles revendications qui répondent aux exigences de la CBE, notamment celles des articles 54, 56, 82, 84 et 123(2) et de la règle 29(2) CBE.

Afin de faciliter l'examen de ce nouveau jeu de revendications, le demandeur est invité à indiquer avec précision où les nouvelles revendications trouvent un fondement dans les documents de la demande telle qu'elle a été déposée (article 123(2) CBE, Directives E-II, 1 et C-VI, 5,4).

Vous devrez également indiquer comment l'objection de nouveauté énoncée ci-dessus a été surmontée. Il conviendra d'expliquer en utilisant l'approche problème-solution pourquoi l'objet des revendications modifiées implique une activité inventive au sens de l'article 56 CBE.

Conformément aux directives (C-III, 4.4), une revendication indépendante doit contenir toutes les caractéristiques essentielles, ce qui signifie que chaque revendication indépendante doit contenir toutes les caractéristiques nécessaires à la solution du problème qui est à la base de l'invention.

Annexe 3 (DOCUMENT D1)

La présente invention concerne un nouveau procédé de préparation de silice précipitée, les silices précipitées susceptibles d'être obtenues selon ce procédé et leur application comme charge renforçante dans des compositions de caoutchouc.

- 5 On sait que la silice précipitée est utilisée depuis longtemps comme charge renforçante dans les compositions de caoutchouc, et en particulier dans les pneumatiques.

Cependant, comme toute charge renforçante, il convient qu'elle puisse se manipuler et s'incorporer facilement dans les mélanges.

10

La silice sous forme pulvérulente n'est, à cet égard, pas toujours satisfaisante dans la mesure où, d'un pur point de vue de sa manutention et de sa mise en oeuvre, elle peut entraîner un poussierage important et une incorporation lente de la charge ; en outre, le mélangeage des caoutchoucs exige des opérations de dosage très précises auxquelles
15 se prêtent souvent mal les charges en poudre qui ont une mauvaise coulabilité.

15

Une autre difficulté réside dans le fait que les particules de silice ont une facheuse tendance, dans la matrice de caoutchouc, à s'agglomérer entre elles. Ces interactions silice/silice ont pour conséquence néfaste de limiter les propriétés de renforcement à un
20 niveau sensiblement inférieur à celui qu'il serait théoriquement possible d'atteindre.

20

En outre, de telles interactions silice/silice tendent à augmenter la viscosité des mélanges, rendant ainsi leur mise en oeuvre plus difficile.

- 25 La présente invention a pour but de proposer un nouveau procédé de préparation de silice précipitée ayant une aptitude à la dispersion et des propriétés renforçantes améliorées par rapport aux silices de l'art antérieur.

L'invention porte également sur les silices précipitées susceptibles d'être obtenues
30 selon ce procédé. Elles se présentent sous forme de billes ayant une aptitude à la dispersion et des propriétés renforçantes améliorées.

30

Elle concerne enfin l'utilisation desdites silices précipitées comme charge renforçante pour des compositions de caoutchouc, notamment pour pneumatiques.

Ainsi, l'un des objets de l'invention est un procédé de préparation de billes de silice précipitée ayant une aptitude à la dispersion et des propriétés renforçantes améliorées du type comprenant la réaction d'une solution aqueuse d'un ou plusieurs silicates, avec un agent acidifiant ce par quoi l'on obtient une suspension de silice précipitée, puis la séparation et le séchage de cette silice, caractérisée en ce qu'on réalise la réaction de la manière suivante :

10

- (i) on place dans un réacteur une solution aqueuse d'un ou plusieurs silicates contenant la quantité totale du silicate devant être engagé dans la réaction, la concentration en silicate dans ledit réacteur étant inférieure à 80 g/l exprimée en g de SiO_2 par litre ;
- (ii) on ajoute l'agent acidifiant dans ledit réacteur jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel égale à 7 ou inférieure ;
- (iii) la réaction est effectuée sous agitation conduisant à la précipitation des billes de silice.

15

20

Une concentration faible en silicate dans le réacteur constitue une condition initiale essentielle pour conférer aux produits obtenus leurs excellentes propriétés. La concentration initiale en silicate dans le réacteur est inférieure à 80 exprimée en g de SiO_2 par litre. De préférence, cette concentration est inférieure à 70 g/l, notamment à 55 g/l. La concentration initiale en silicate dans le réacteur conditionne partiellement la porosité des silices obtenues.

25

On peut utiliser en tant que silicate toute forme courante de silicates hydrosolubles tels que les métasilicates, les disilicates et avantageusement un silicate de métal alcalin notamment le silicate de sodium ou de potassium.

30

Dans le cas où l'on utilise le silicate de sodium, celui-ci présente en général un rapport pondéral $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ compris entre 2 et 4:1, plus particulièrement entre 3,0 et 3,7:1.

La deuxième étape consiste à ajouter dans le réacteur l'agent acidifiant. Cette addition qui entraîne une baisse du pH du milieu réactionnel se fait jusqu'à ce qu'on atteigne une valeur égale à 7 ou inférieure.

- 5 L'agent acidifiant peut être un acide minéral fort tel que l'acide sulfurique, l'acide nitrique ou l'acide chlorhydrique ou encore un acide organique tel que l'acide acétique, l'acide formique ou l'acide carbonique.

La température du milieu réactionnel est généralement comprise entre 10 et 95°C.

10

On obtient, à l'issue des étapes qui viennent d'être décrites, une silice précipitée qui est ensuite séparée puis séchée. De préférence, le séchage se fait par pulvérisation.

15

La silice précipitée susceptible d'être obtenue selon l'invention se présente sous forme de billes dont le diamètre moyen est inférieur ou égal à 500 nm. Elles sont peu poussiérantes, de bonne coulabilité, présentent une très bonne aptitude à la dispersion et d'excellentes propriétés renforçantes. Ces propriétés les rendent particulièrement aptes au renforcement des caoutchoucs et notamment à la fabrication de bandes de roulement pour pneumatiques.

L'invention est illustrée par les exemples 1 et 2 suivants.

Exemple 1

5

Dans un réacteur en acier inoxydable muni d'un système d'agitation par hélices et d'un chauffage par double enveloppe on introduit à une température de 20°C :

- 772 litres d'eau
- 10 - 211 litres de silicate de sodium aqueux, présentant un rapport pondéral $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ égal à 3,45:1 et une densité à 20°C égale à 1,230.

La concentration en silicate dans le réacteur est alors de 50 g/l (exprimée en g de SiO_2 par litre). On introduit dans le mélange de l'acide sulfurique dilué de densité à 20°C
15 égale à 1,050, jusqu'à obtenir dans le milieu réactionnel une valeur de pH égale à 3,0. La silice est obtenue immédiatement. La silice précipitée est séparée, lavée et séchée. La silice S1 obtenue est sous forme de billes possédant une surface spécifique BET de 280 m²/g et un diamètre moyen inférieur à 500 nm.

20

Exemple 2

L'exemple 1 est répété exactement de la même manière mais en utilisant un pH de 4,0. Une silice S2 est également obtenue immédiatement. La silice S2 est sous forme de
25 billes possédant une surface spécifique BET de 180 m²/g et un diamètre moyen inférieur à 500 nm.

Revendications

1. Procédé de préledit de billes de silice précipitée comprenant la réaction d'une solution aqueuse d'un ou plusieurs silicates, avec un agent acidifiant ce par quoi l'on obtient une suspension de silice précipitée, puis la séparation et le séchage de cette silice, caractérisé en ce qu'on réalise la réaction de la manière suivante :
 - (i) on place dans un réacteur une solution aqueuse d'un ou plusieurs silicates contenant la quantité totale du silicate devant être engagé dans la réaction, la concentration en silicate dans ledit réacteur étant inférieure à 80 g/l exprimée en g de SiO_2 par litre;
 - (ii) on ajoute l'agent acidifiant dans ledit réacteur jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel égale à 7 ou inférieure;
 - (iii) la réaction est effectuée sous agitation conduisant à la précipitation des billes de silice.
2. Silice précipitée sous forme de billes susceptible d'être obtenue selon le procédé défini à la revendication 1.
3. Composition de caoutchouc comprenant une silice selon la revendication 2.

Annexe 4 (DOCUMENT D2)

La présente invention a pour objet une composition de caoutchouc comportant de la silice ou de l'alumine en tant que charge renforçante qui est utilisable pour la fabrication de bandes de roulement de pneumatiques.

- 5 De nombreuses solutions ont été proposées pour abaisser la résistance au roulement et améliorer l'adhérence des pneumatiques, mais celles-ci se traduisent en général par une déchéance très importante de la résistance à l'usure. En effet, il est bien connu de l'homme de l'art que l'incorporation de charges conventionnelles comme la silice ou l'alumine dans des compositions de caoutchouc utilisées dans la fabrication de
- 10 pneumatiques et notamment de bandes de roulement, se traduit certes par un abaissement de la résistance au roulement et par une amélioration de l'adhérence sur sol mouillé, enneigé ou verglacé, mais aussi par une résistance à l'usure inacceptable.

- Il a été découvert de manière surprenante et inattendue que la mise en oeuvre d'une
- 15 silice ou d'une alumine telles que définies dans la revendication 1, peut permettre d'obtenir une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques et présentant des propriétés avantageuses telles qu'une très faible résistance au roulement, une adhérence améliorée tant sur sol sec que sur sol humide ou enneigé et également une très bonne résistance à l'usure.

20

La présente invention a pour objet une composition de caoutchouc comportant à titre de charge renforçante des billes d'alumine ou de silice présentant une surface spécifique BET allant de 25 à 400 m²/g, à titre préférentiel de 80 à 250 m²/g.

- 25 Les billes d'alumine ou de silice selon l'invention peuvent être utilisées à raison de 20 à 300 parties en poids, de préférence de 40 à 250 parties en poids pour cent parties en poids de caoutchouc.

Lorsque le diamètre moyen des particules d'alumine ou de silice est supérieur à 500 nm, l'activité renforçante de la silice ou de l'alumine selon l'invention a tendance à se dégrader. En dessous de cette valeur, une variation du diamètre moyen n'a pas d'influence sur les propriétés du pneumatique. Par conséquent, le diamètre moyen des
5 billes est de préférence inférieur ou égal à 500 nm.

La composition de caoutchouc conforme à l'invention confère à la bande de roulement d'un pneumatique non seulement les propriétés habituelles de la silice ou de l'alumine, c'est-à-dire une faible résistance au roulement et une adhérence améliorée sur sol sec,
10 humide ou enneigé, mais également une résistance à l'usure plus élevée que celle des mélanges au noir de carbone habituellement utilisés.

A titre de caoutchouc susceptible d'être mis en oeuvre dans la composition selon l'invention on entend le caoutchouc naturel ou des caoutchoucs synthétiques, tels que
15 Superflex ou Hyperflex.

La composition conforme à l'invention contient également les autres constituants et additifs habituellement utilisés dans des mélanges de caoutchouc comme des plastifiants, antioxydants, du soufre, des accélérateurs de vulcanisation, ou un agent de
20 renforcement tel qu'un silane.

Exemples

L'invention est illustrée par les exemples et l'exemple comparatif suivants où des pneumatiques à carcasse radiale de dimension 175/70 R13 conventionnellement

5 fabriqués et en tous points identiques hormis la composition de caoutchouc constitutive de la bande de roulement sont utilisés.

Les compositions constitutives des bandes de roulement testées sont indiquées dans le tableau suivant. Tous les éléments de la composition sont exprimés en poids pour cent

10 parties de caoutchouc.

Composition	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3	Exemple comparatif
Caoutchouc ⁽⁶⁾	100	100	100	100
Alumine ⁽¹⁾	90	-	-	-
Silice ⁽²⁾	-	70	-	-
Silice ⁽³⁾	-	-	70	-
Noir de carbone	-	-	-	70
Agent de couplage ⁽⁴⁾	6	6	6	-
Acide stéarique	1	1	1	1
Oxyde de zinc	2,5	2,5	2,5	2,5
Soufre	2,1	2,1	2,1	2,1
Sulfénamide ⁽⁵⁾	1,7	1,7	1,7	1,7
Diphénylguanidine	1,5	1,5	1,5	1,5

- (1) Alumine ayant une surface spécifique BET de 200 m²/g, un diamètre moyen des particules de 380 nm et une prise d'huile DOP de 450 ml / 100g.
- (2) Silice sous forme de billes ayant une surface spécifique BET de 150 m²/g, une prise d'huile DOP de 350 ml / 100 g et un diamètre moyen de 450 nm.
- (3) Silice sous forme de billes ayant une surface spécifique BET de 300 m²/g, une prise d'huile DOP de 520 ml / 100 g et un diamètre moyen de 480 nm.
- (4) Bis(3-triéthoxysilylpropyl)-tétrasulfide
- (5) Sulfénamide : N-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfénamide
- (6) Hyperflex

Les trois pneumatiques munis d'une bande de roulement constituée d'une composition conforme à l'invention (compositions des exemples 1 à 3) sont comparés à un pneumatique muni d'une bande de roulement selon l'art antérieur (composition de l'exemple comparatif).

5

Les propriétés d'adhérence sur sol enneigé ou humide, de résistance au roulement et de résistance à l'usure sont évaluées pour les compositions des exemples 1 à 3 et la composition de l'exemple comparatif.

10 Adhérence sur sol humide : détermination du comportement et de la performance de pneus pour parcourir un trajet arrosé comportant différentes compositions de revêtement routiers présentant des lignes droites et des courbes. Plus grand est le nombre obtenu, meilleure est l'adhérence.

15 Adhérence sur sol enneigé : détermination du comportement et de la performance de pneus sur différents états de neige rencontrés en circulation routière hivernale. Plus grand est le nombre obtenu, meilleure est l'adhérence.

Résistance au roulement : plus grande est la valeur obtenue, plus faible est la résistance au roulement.

Résistance à l'usure : déterminée par le kilométrage parcouru jusqu'à ce que l'usure atteigne les témoins d'usure disposés dans les rainures. Plus grand est le nombre obtenu, meilleure est la résistance à l'usure.

Propriétés des pneumatiques	Composition selon l'exemple 1	Composition selon l'exemple 2	Composition selon l'exemple 3	Composition selon l'exemple comparatif
Adhérence sur sol humide	102	102	103	100
Adhérence sur sol enneigé	105	103	104	100
Résistance au roulement	115	104	104	100
Résistance à l'usure	102	101	100	94

On constate que la composition de caoutchouc conforme à l'invention confère à une bande de roulement non seulement une faible résistance au roulement et une adhérence améliorée sur sol sec, humide ou enneigé, mais également une résistance à l'usure plus élevée que celle des mélanges au noir de carbone.

Revendications

1. Composition de caoutchouc comprenant de l'alumine ou de la silice, caractérisée en ce que l'alumine ou la silice est sous forme de billes et possède une surface spécifique BET allant de 25 à 400 m²/g.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'alumine ou la silice est présente à raison de 20 à 300 parties en poids pour 100 parties en poids de caoutchouc.
3. Composition selon l'une des revendications 1 à 2, caractérisée en ce que la surface spécifique BET des billes d'alumine ou de silice est comprise entre 80 et 250 m²/g.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le diamètre moyen des particules d'alumine ou de silice est égal ou inférieur à 500 nm.
5. Pneumatique caractérisé en ce qu'il comprend une composition de caoutchouc telle que définie aux revendications 1 à 4.