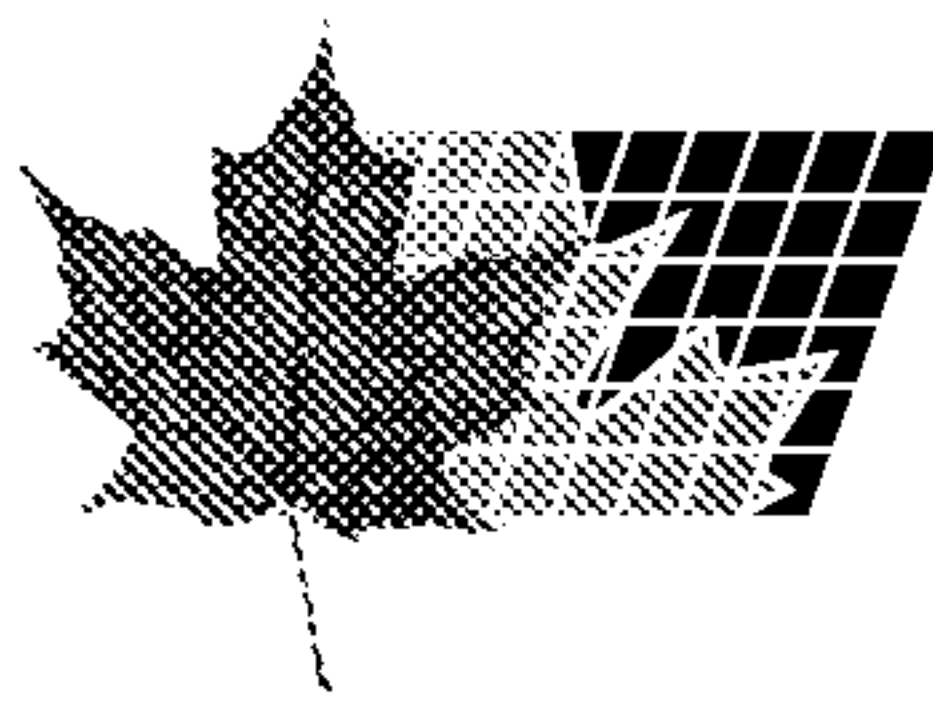




(72) SERRE, FREDERIC, FR

(71) MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A., CH

(51) Int.Cl.⁷ C08L 7/00, C08L 9/00, B60C 1/00

(30) 1999/02/11 (99 01 766) FR

(54) **AMELIORATION DE LA DUREE DE VIE DE PNEUMATIQUES
A CARCASSE RADIALE PAR UTILISATION DE
COMPOSITIONS SPECIFIQUES COHESIVES ET
FAIBLEMENT HYSTERETIQUES**

(54) **IMPROVEMENT OF RADIAL PLY TIRE LIFE BY USING
SPECIFIC COHESIVE COMPOSITIONS OF LOW
HYSTERESIS**

(57) La présente invention a pour objet l'utilisation de compositions cohésives et peu hystérétiques comprenant de faibles taux de charges de renforcement pour la réalisation de profilés de remplissage disposés dans les zones de l'épaule et du sommet des pneumatiques pour en améliorer la durée de vie.

ABREGE

La présente invention a pour objet l'utilisation de compositions cohésives et peu hystérétiques comprenant de faibles taux de charges de renforcement pour la réalisation de profilés de remplissage disposés dans les zones de l'épaule et du sommet des pneumatiques pour en améliorer la durée de vie.

AMÉLIORATION DE LA DURÉE DE VIE DE PNEUMATIQUES À CARCASSE
RADIALE PAR UTILISATION DE COMPOSITIONS SPÉCIFIQUES
COHÉSIVES ET FAIBLEMENT HYSTÉRÉTIQUES

La présente invention concerne l'utilisation de compositions de caoutchouc destinées à la fabrication d'enveloppes de pneumatiques en tant que compositions élastomériques de remplissage interne, aussi appelés mélanges coussins, dans les zones de l'épaule et du sommet du pneumatique.

10

Les pneumatiques à carcasse radiale pour véhicules à moteur portant de lourdes charges à des vitesses plus ou moins élevées, en particulier ceux pour véhicules poids lourds, ont une ossature constituée de renforts ou de nappes de fils métalliques enrobés d'élastomères, à savoir en zone basse une ou plusieurs tringles, une armature de carcasse allant d'une tringle à l'autre et au sommet, une armature de sommet comportant deux ou plusieurs nappes de sommet. Cette ossature est consolidée par des compositions élastomériques. Parmi les pneumatiques à carcasse radiale, ceux destinés à équiper les véhicules portant de lourdes charges à des vitesses plus ou moins élevées, en particulier ceux pour véhicules poids lourds, sont conçus pour pouvoir être rechapés plusieurs fois

20 lorsque la bande de roulement au contact du sol est usée, ce qui implique de disposer de carcasses rechapables n'ayant pas subi de dommages importants après usure d'une ou plusieurs bandes de roulement.

30

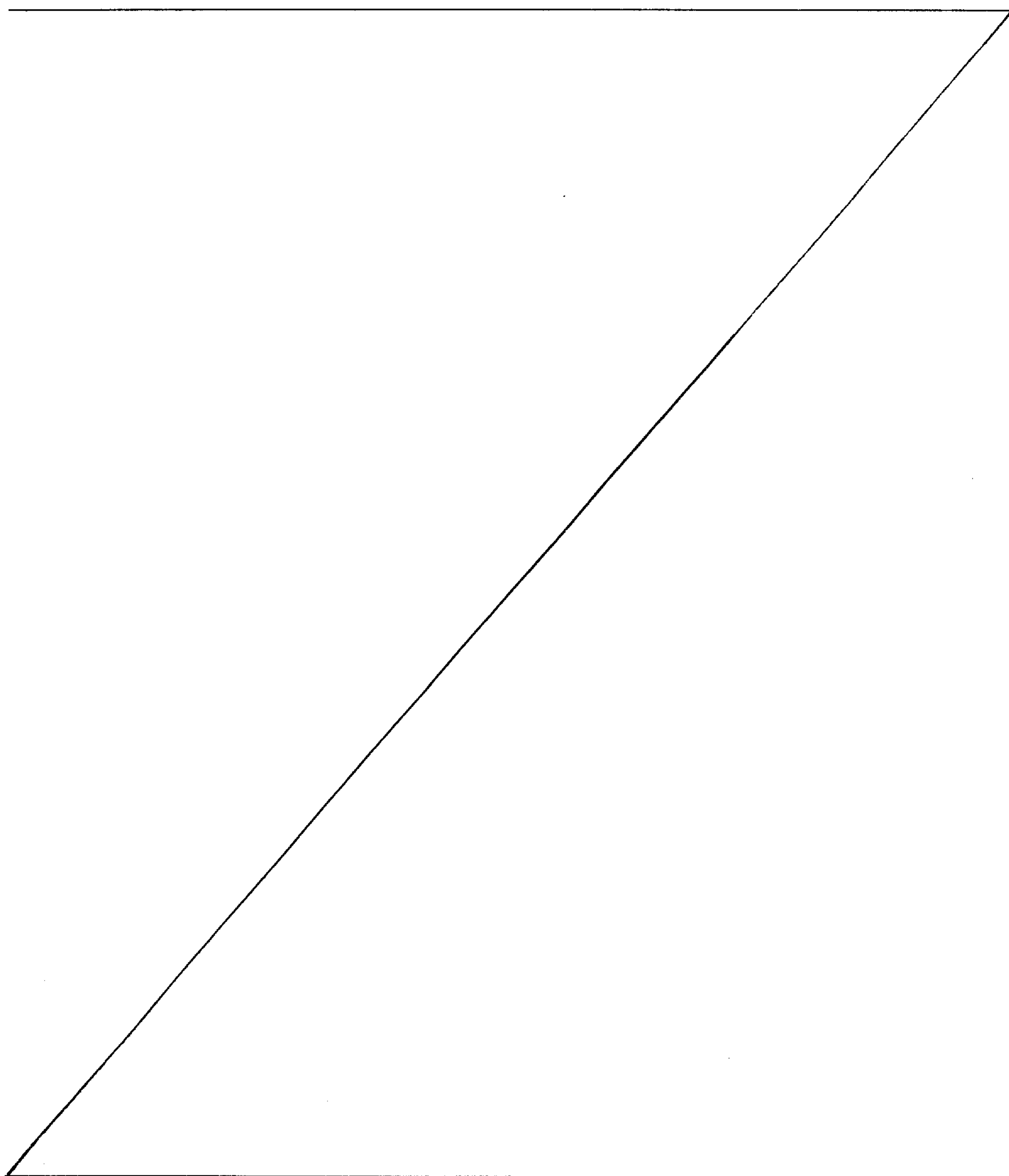
Cependant, il arrive que la durée de vie du pneumatique soit écourtée par apparition d'un dommage dans un profilé de gomme de remplissage, par exemple une cassure, qui peut ensuite se propager jusqu'à la surface interne ou externe du pneumatique entraînant la mise au rebut de l'enveloppe. Comme exemple de dommage, on peut citer au niveau de l'épaule du pneumatique une cassure dans le profilé de gomme de forme triangulaire séparant l'armature de nappe carcasse de la nappe de sommet radialement intérieure,

30 cassure résultant d'une sollicitation à déformation imposée telle qu'un choc contre un trottoir ou un choc contre une bordure de rond-point disposé dans un carrefour. En effet

1a

certaines rond-points sont trop exigües pour qu'un ensemble routier avec remorque puisse passer sans escalader une bordure dont le profil est souvent agressif.

Il est souhaitable que la cohésion des mélanges de gomme de remplissage interne soit la plus élevée possible pour éviter ou réduire ces amorces de dommage.



Il est connu de l'homme de l'art que les compositions élastomériques de remplissage interne subissent des déformations à chaque tour de roue, déformations qui engendrent un échauffement élevé néfaste à la durée de vie desdites compositions. En effet, aux températures de fonctionnement souvent supérieures à 100° C, les propriétés mécaniques et le renforcement se dégradent avec le temps par vieillissement thermochimique et/ou thermo-oxydant, avec comme conséquence une moindre résistance aux agressions mécaniques.

10

Il est donc souhaitable pour éliminer ou tout au moins minimiser au maximum les risques de cassure des mélanges élastomériques de remplissage interne, c'est à dire dépourvus de renforts, que ces mélanges possèdent à la température de fonctionnement du pneumatique une cohésion mécanique élevée mais des caractéristiques de pertes par hystérèse les plus faibles possibles.

20

L'homme de l'art confronté au problème du compromis échauffement minimum-cohésion élevée à haute température a proposé de nombreuses solutions. Il a ainsi été proposé d'utiliser des compositions élastomériques de remplissage interne, c'est à dire des mélanges coussins, relativement peu hystérétiques sous forme de:

- (i) compositions à base de caoutchouc naturel pur ou en coupage avec du polybutadiène, la charge renforçante étant un noir de carbone avec une surface spécifique de préférence inférieure à 110 m²/g et utilisé à un taux de 30 à 35 pce (parties en poids pour cent parties d'élastomère),
- 30 (ii) compositions à base de caoutchouc naturel pur ou en coupage avec du polybutadiène renforcé avec un coupage de noir de carbone et de silice, les taux de noir de carbone usuels étant de 30 à 35 pce et ceux de la silice de 10 à 15 pce,
- (iii) compositions à base de caoutchouc diénique et de polybutadiène 1,2-syndiotactique comme décrit dans la demande de brevet JP-A-94/092108.

- (iv) compositions à base de caoutchouc naturel, éventuellement en coupage avec un autre élastomère diénique, comprenant du noir de carbone et des fibres de polymère thermoplastique comme décrit dans la demande de brevet JP-A-95/330960.

La demanderesse a découvert qu'il est possible d'obtenir un compromis échauffement-cohésion amélioré et une excellente résistance aux sollicitations mécaniques avec déformations élevées par l'utilisation d'une composition élastomérique de remplissage interne:

- (i) à base de caoutchouc naturel ou de polyisoprène synthétique à majorité d'enchaînements cis-1,4, utilisé pur ou en coupage avec un autre élastomère diénique,

- (ii) renforcée avec:

- soit une charge de noir de carbone utilisée à un taux compris entre 15 pce et 28 pce, et préférentiellement entre 20 pce et 25 pce,

- soit une charge claire choisie parmi les silices de précipitation ou pyrogénées comportant des fonctions SiOH en surface, les alumines de précipitation comportant des fonctions AlOH en surface, un silicoaluminate naturel ou de précipitation comportant en surface à la fois des groupements SiOH et AlOH, ladite charge claire étant utilisée à un taux allant de 15 pce à 40 pce et préférentiellement de 20 pce à 35 pce

- soit avec un coupage de noir de carbone et de charge claire comme précédemment décrite, tel que le taux global de charge soit $\geq$ à 15 pce et $\leq$ à 50 pce et que le taux de charge claire en pce soit supérieur ou égal à celui du noir de carbone en pce moins 5 pce,

Dans le cas d'utilisation de charge claire, il est nécessaire d'utiliser un agent de couplage et/ou de recouvrement choisi parmi les agents connus de l'homme de l'art. Comme exemples d'agents de couplage préférentiel, on peut citer les alcoxysilanes sulfurés du type polysulfure de bis-(3-trialcoxysilylpropyle), et parmi ceux-ci notamment le tétrasulfure de bis-(3-triéthoxysilylpropyle) commercialisé par la Société DEGUSSA sous les dénominations Si69 pour le produit liquide pur et X50S pour le produit solide (coupage 50/50 en poids avec du noir N330). Comme exemples d'agents de recouvrement on peut citer un alcool gras, un alkylalcoxysilane tel qu'un hexadécyltriméthoxy ou triéthoxysilane respectivement commercialisés par la Société DEGUSSA sous les dénominations Si116 et Si216, la diphenylguanidine, un polyéthylène glycol, une huile silicone éventuellement modifiée au moyen des fonctions OH ou alcoxy. L'agent de recouvrement et/ou de couplage est utilisé dans un rapport pondéral par rapport à la charge $\geq$ à 1/100 et $\leq$ à 20/100, et préférentiellement compris entre 2/100 et 15/100 lorsque la charge claire représente la totalité de la charge renforçante et compris entre 1/100 et 20/100 lorsque la charge renforçante est constituée par un coupage de noir de carbone et de charge claire

Les compositions élastomériques de remplissage interne ou mélanges coussins conformes à l'invention, sont par exemple des profilés de forme triangulaire séparant l'armature de carcasse de la nappe de sommet radialement interne, les profilés situés entre nappes d'armature de sommet sur la totalité de leur largeur et/ou les profilés séparant les extrémités des nappes de sommet constituant l'armature de sommet.

Parmi les élastomères diéniques pouvant être utilisés en coupage avec le caoutchouc naturel ou un polyisoprène synthétique à majorité d'enchaînements cis-1,4, on peut citer un polybutadiène (BR) de préférence à majorité d'enchaînements cis-1,4, un copolymère styrène-butadiène (SBR) solution ou émulsion, un copolymère butadiène-isoprène (BIR) ou bien encore un terpolymère styrène-butadiène-isoprène (SBIR). Ces élastomères peuvent être des élastomères modifiés en cours de polymérisation ou après polymérisation au moyen d'agents de ramification comme un divinylbenzène ou d'agents

d'étoilage tels que des carbonates, des halogénoétains, des halogénosiliciums ou bien encore au moyen d'agents de fonctionnalisation conduisant à un greffage sur la chaîne ou en bout de chaîne de fonctions oxygénées carbonyle, carboxyle ou bien d'une fonction amine comme par exemple par action de la diméthyl ou de la diéthylamino benzophénone. Dans le cas de coupages de caoutchouc naturel ou de polyisoprène synthétique à majorité d'enchaînements cis-1,4 avec un ou plusieurs des élastomères diéniques, mentionnés ci-dessus, le caoutchouc naturel ou le polyisoprène synthétique est utilisé de préférence à un taux majoritaire et plus préférentiellement à un taux supérieur à 70 pce.

10

Lorsque le noir de carbone est utilisé comme seule charge renforçante, les propriétés requises sont obtenues en utilisant un noir de carbone, ou un coupage de noirs de carbone, dont la finesse surface spécifique BET est comprise entre 30 et 160 m²/g de préférence entre 90 et 150 m²/g et dont la structure DBP est comprise entre 80 et 160 ml/100g. De préférence le taux de noir utilisé est compris dans la fourchette des valeurs 20 pce et 25 pce. La mesure de surface spécifique BET est effectuée selon la méthode de BRUNAUER, EMMET et TELLER décrite dans "The Journal of the American Chemical Society", vol. 60, page 309, février 1938, correspondant à la norme NFT 45007 de novembre 1987.

20

Lorsqu'une charge claire est utilisée comme seule charge renforçante, les propriétés d'hystérèse et de cohésion sont obtenues en utilisant une silice précipitée ou pyrogénée, ou bien une alumine précipitée ou bien encore un aluminosilicate de surface spécifique BET comprise entre 30 et 260 m²/g. A titre préférentiel, on utilise un taux de charge allant de 20 à 35 pce. Comme exemples non limitatifs de ce type de charge, on peut citer les silices KS404 de la Société Akzo, Ultrasil VN2 ou VN3 et BV3370GR de la Société Degussa, Zeopol 8745 de la Société Huber, Zeosil 175MP ou Zeosil 1165MP de la société Rhodia, HI-SIL 2000 de la Société PPG etc...

30

En cas de coupage de noir de carbone avec une charge claire, on utilise à titre préférentiel un taux de charge claire allant de 25 à 40 pce.

- Comme autres exemples de charges renforçantes ayant la morphologie et les fonctions de surface SiOH et/ou AlOH des matières de type silice et/ou alumine précédemment décrites et pouvant être utilisées selon l'invention en remplacement partiel ou total de celles-ci, on peut citer les noirs de carbone modifiés soit au cours de la synthèse par addition à l'huile d'alimentation du four d'un composé du silicium et/ou d'aluminium soit après la synthèse en ajoutant, à une suspension aqueuse de noir de carbone dans une solution de silicate et/ou d'aluminate de sodium, un acide de façon à recouvrir au moins partiellement la surface du noir de carbone de fonctions SiOH et/ou AlOH. Comme dans le cas des charges claires précédentes, la surface spécifique de la charge est comprise entre 30 et 260 m²/g, et le taux global de charge matière de type silice et/ou alumine est supérieur ou égal à 15 pce, de préférence supérieur à 25 pce, et inférieur ou égal à 35 pce; comme exemples non limitatifs de ce type de charges carbonées avec en surface des fonctions SiOH et/ou AlOH, on peut citer les charges type CSDP décrites dans la Conférence N° 24 du Meeting ACS, Rubber Division, Anaheim, Californie, 6-9 mai 1997 ainsi que celles de la demande de brevet EP-A-0 799 854.
- 20 Comme autres charges pouvant être également utilisées pour obtenir les compositions diéniques de remplissage interne ayant les propriétés de renforcement et hystérèse conformes à l'invention, on peut utiliser des coupages d'un ou plusieurs noirs de carbone avec une ou plusieurs des autres charges déjà citées ayant en surface des fonctions SiOH et/ou AlOH, le taux global de charge étant compris entre 15 et 50 pce, de préférence compris entre 20 et 45 pce, et le taux de charge avec les fonctions de surface SiOH et /ou AlOH supérieur ou égal au taux de noir de carbone moins cinq.
- 30 Enfin, dans les buts d'améliorer la mise en oeuvre et/ou le coût des compositions conformes à l'invention sans que les caractéristiques d'hystérèse et de cohésion soient fondamentalement modifiées., la charge ou les coupages de charges renforçantes précédemment décrits peuvent être en partie remplacées par une charge moins renforçante comme un carbonate de calcium broyé ou précipité, un kaolin ..., à la

condition de remplacer x pce de charge renforçante par $x + 5$ parties de charge moins renforçante, x étant inférieur à 15 pce.

Les compositions conformes à l'invention peuvent réticuler sous l'action du soufre, des peroxydes ou de bismaléïmides avec ou sans soufre. Elles peuvent également contenir les autres constituants habituellement utilisés dans les mélanges de caoutchouc, comme des plastifiants, des pigments, des antioxydants, des accélérateurs de réticulation tels que les dérivés du benzothiazole, la diphénylguanidine, etc.

10 Les compositions conformes à l'invention peuvent être préparées selon des procédés connus de travail thermomécanique des constituants en une ou plusieurs étapes. On peut par exemple les obtenir par un travail thermomécanique en une étape dans un mélangeur interne qui dure de 3 à 7 minutes avec une vitesse de rotation des palettes de 50 tours par minute ou en deux étapes dans un mélangeur interne qui durent respectivement 3 à 5 minutes et 2 à 4 minutes suivies d'une étape de finition effectuée à environ 80°C pendant laquelle sont incorporés le soufre et l'accélérateur, dans le cas d'une composition réticulée au soufre.

20 L'invention est illustrée par les exemples qui suivent et qui ne sauraient constituer une limitation à la portée de l'invention.

Dans tous les exemples sauf indication différente, les compositions sont données en parties en poids.

30 Dans ces exemples, qui peuvent être conformes ou non conformes à l'invention, les propriétés des compositions sont évaluées comme suit:

Viscosité Mooney

La viscosité Mooney ML (1+4) est mesurée selon la norme ASTM D-1646.

Rhéométrie

Les mesures de rhéométrie sont effectuées par mesure de couple sur un rhéomètre de Monsanto modèle 100S. Elles sont destinées à suivre le processus de vulcanisation en déterminant le temps T_0 en minutes qui correspond au retard de vulcanisation et le temps T_{99} en minutes qui correspond à 99% du couple maximum mesuré.

10 Modules d'allongement

On mesure les modules d'allongement à 100% (MA100) et à 300% (MA300) selon la norme ISO37-1977.

Indice de cassage Scott

20 Ces indices sont mesurés à 23°C ou 100°. On détermine la contrainte à la rupture (FR) en MPa et l'allongement à la rupture (AR) en %.

Indice de déchirabilité

Ces indices sont mesurés à 100°. On détermine la force (FRD) en Mpa et l'allongement rupture (ARD) en % sur une éprouvette de dimensions 10 x 105 x 2,5 mm entaillée au centre de sa longueur sur une profondeur de 5 mm.

Pertes hystérétiques (PH)

30

Les pertes hystérétiques (PH), ou hystérèse, sont mesurées par rebond à 60° selon la norme ISO R17667 et exprimées en %.

Surface déchirée en cm² après choc d'un pneumatique contre un trottoir

Le pneumatique à tester est au préalable étuvé à 77 °C pendant 6 semaines dans une étuve ventilée de façon à simuler un vieillissement par roulage.

Un véhicule poids-lourd équipé du pneumatique à tester aborde un trottoir à très faible vitesse sous un angle fixé inférieur à 20 degrés. Cinq passages sur le trottoir sont effectués, après quoi le pneu est démonté puis décortiqué, la surface déchirée mesurée.

- 10 Dans tous les essais, les compositions conformes à l'invention sont utilisées sous forme de profilés triangulaires disposés entre l'armature de carcasse et la nappe de sommet radialement intérieure.

Exemple 1

- 20 Cet exemple a pour but de comparer entre elles des compositions à base de caoutchouc naturel renforcées avec du noir de carbone. Ces compositions sont données dans le tableau 1. Elles mettent en oeuvre, dans le cas de l'essai 1, une composition conforme à l'invention avec un faible taux de noir N115, dans le cas de l'essai 2, une composition conforme à l'invention avec un faible taux de noir N326. Les compositions mises en oeuvre dans les essais 3 et 4 sont des compositions témoins représentatives de l'état de la technique connu. La composition de l'essai 3 possède un taux de 35 pce de noir N330 et celle de l'essai 4 comporte un taux de 50 pce de noir N347. Toutes ces compositions sont vulcanisables au soufre.

Les caractéristiques des constituants sont les suivantes:

30

- ✧ Caoutchouc naturel peptisé de Mooney ML (1+4) à 100° égal à 60
- ✧ Antioxydant : N-(1,3-diméthyl butyl) N'-phényl p-phénylène diamine
- ✧ Soufre soluble
- ✧ Agents accélérateurs de vulcanisation

Les compositions des essais 1 à 4 sont obtenues par mise en oeuvre de tous les ingrédients, sauf le soufre et les accélérateurs, par un travail thermomécanique en une étape dans un mélangeur interne qui dure environ 4 minutes avec une vitesse de rotation des palettes de 50 tours par minute jusqu'à atteindre une température de tombée de 170° suivi d'une étape de finition effectuée à 80°C, pendant laquelle sont incorporés le soufre et les accélérateurs de vulcanisation.

Tableau 1

Composition	Essai 1 Exemple	Essai 2 Exemple	Essai 3 Témoin	Essai 4 Témoin
Caoutchouc naturel	100	100	100	100
Noir N115	25	-	-	-
Noir N326	-	25	-	-
Noir N330	-	-	35	-
Noir N347	-	-	-	50
ZnO	5	5	2,10	7
Ac. Stéarique	0,50	0,50	1,40	2
Antioxydant	1,50	1,50	0,70	1,50
Soufre	1,60	1,60	1,75	2,50
Accélérateurs	0,54	0,69	1,00	0,85

La vulcanisation est effectuée à 140° pendant un temps suffisant pour atteindre 99% du couple maximum au rhéomètre.

On compare entre elles les propriétés de ces quatre compositions. Les résultats sont consignés dans le tableau 2.

On constate que pour les compositions 3 et 4 témoins, les surfaces déchirées au cours du test de choc contre le trottoir sont bien supérieures à celles obtenues pour les compositions 1 et 2 conformes à l'invention. On constate également que l'allongement rupture à 100°C dans le test de déchirabilité est bien plus faible pour les compositions témoins.

Tableau 2

10		Essai 1 N115	Essai 2 N326	Essai 3 N330	Essai 4 N347
	MA100	1,0	1,0	1,7	3,2
	PH	13	10,5	12	18
	Indice de cassage à 100°C AR%	780	740	630	490
	Indice de déchirabilité à 100°C ARD%	400	180	80	85
20	Surface déchirée	9	32	87	103

Exemple 2

Cet exemple a pour but de comparer des compositions de caoutchouc naturel renforcées avec de la silice à titre de charge majoritaire par rapport à des compositions témoins à base de noir de carbone majoritaire. Ces compositions sont données dans le tableau 3.

30 Elles mettent en oeuvre, dans le cas de l'essai 5, une composition à base de silice majoritaire et de noir de carbone avec l'agent de recouvrement pour la silice Si116 (hexadécyltriméthoxysilane de Degussa), dans le cas de l'essai 6, une composition à base de silice majoritaire et de noir de carbone avec en tant qu'agent de recouvrement de la silice du polydiméthylsiloxane de masse moléculaire voisine de 400 (PDMS), dans le cas

de l'essai 7, une composition à base de noir de carbone majoritaire et de silice liée à l'élastomère avec l'agent de liaison X50S de Degussa, et dans le cas de l'essai 3 une composition à base de N330. Les essais 7 et 3 sont représentatifs de compositions connues servant de référence. Toutes ces compositions sont vulcanisables au soufre.

Tableau 3

10	Composition	Essai 5	Essai 6	Essai 7	Essai 3
		Exemple	Exemple	Témoin	Témoin
20	Caoutchouc naturel	100	100	100	100
	UVN3	35	35	15	-
	Noir N330	5	5	-	35
	Noir N347	-	-	40	-
	X50S	-	-	3	-
	Si116	5,00	-	-	-
	PDMS	-	2,00	-	-
	ZnO	7,00	7,00	7,00	2,10
	Ac. Stéarique	1,00	1,00	2,00	1,40
	Antioxydant	1,50	1,50	1,50	0,70
	Soufre	1,75	1,75	1,80	1,75
	Accélérateurs	1,50	1,51	1,25	1,00

30 Les compositions et les vulcanisations des essais 5 à 7 et 3 sont obtenues dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1.

On compare entre elles les propriétés de ces quatre compositions. Les résultats sont consignés dans le tableau 4.

Tableau 4

Composition	Essai 5 Exemple	Essai 6 Exemple	Essai 7 Témoin	Essai 3 Témoin
Caoutchouc naturel	100	100	100	100
UVN3	35	35	15	-
Noir N330	5	5	-	35
Noir N347	-	-	40	-
X50S	-	-	3	-
Si116	5,00	-	-	-
PDMS	-	2,00	-	-
MA100	1,0	1,2	2,9	1,7
PH 60°	13,5	15	18	12
Indice de cassage à 100°C AR%	800	780	490	630
Indice de déchirabilité à 100°C ARD%	510	500	230	80
Surface déchirée	8	13	83	87

On constate que pour les compositions 7 et 3 témoins, les surfaces déchirées au cours du test de choc contre un trottoir sont très largement supérieures à celles obtenues pour les compositions 5 et 6 conformes à l'invention. Comme dans l'exemple précédent, on constate que l'allongement rupture à 100°C dans le test de déchirabilité est bien plus faible pour les composition témoins.

Exemple 3

Cet exemple a pour but de comparer des compositions renforcées avec de la silice à titre de charge majoritaire en faisant varier la nature des agents de liaison et de recouvrement, le

système de vulcanisation étant ajusté pour que les rigidités modules d'élongation à 100% soient assez proches pour tirer des conclusions fiables quant aux effets des paramètres étudiés. Les compositions conformes à l'invention sont données dans le tableau 5. Elles mettent en oeuvre, dans les cas des essais 8, 9 et 10 des compositions avec comme charge unique de la silice au taux de 30 pce avec respectivement un agent de couplage X50S, un agent de recouvrement polyéthylène glycol de masse moléculaire 4000 et un autre agent de recouvrement polydiméthylsiloxane. Dans les cas des essais 11 à 15, la charge renforçante est constituée par un coupage de silice et de 5 pce de N330.

10

Tableau 5

20

30

Composition	Essai 8	Essai 9	Essai 10	Essai 11	Essai 12	Essai 13	Essai 14	Essai 15
Caoutchouc naturel	100	100	100	100	100	100	100	100
UVN3	30	30	30	25	30	35	30	35
N330	-	-	-	5	5	5	5	5
ZnO	7	7	7	7	7	7	7	7
Ac. stéarique	1	1	1	1	1	1	1	1
Antioxydant	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
X50S	7	-	-	-	-	-	-	-
PEG4000	-	4,3	-	-	-	-	4,3	5
PDMS	-	-	1,7	1,4	1,7	2,0	-	-
Soufre	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
Accélérateurs	1,51	2,00	1,51	1,51	1,51	1,51	2,00	2,00

Les compositions et la vulcanisation des essais 8 à 15 sont obtenues dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1.

On compare entre elles les propriétés de ces huit compositions. Les résultats sont consignés dans le tableau 6.

Tableau 6

Composition	Essai 8	Essai 9	Essai 10	Essai 11	Essai 12	Essai 13	Essai 14	Essai 15
MA100	1,27	1,16	0,93	0,96	1,00	0,98	1,25	1,37
PH 60°	9,4	9,6	11,7	11,4	12,7	15,6	11,3	13
10 AR (100°C)	733	770	855	813	856	867	762	736
ARD (100°C)	590	371	793	538	726	685	277	307
FRD (100°)	84	38	60	51	67	62	38	38

Pour les essais 8, 9 et 10, on constate qu'à taux de charge silice constant et conforme à l'invention, l'agent de couplage X50S fournit de façon étonnante des résultats de déchirabilité encadrés par ceux obtenus avec l'agent de recouvrement PEG4000 et l'agent de recouvrement PDMS.

20 Pour les essais 11, 12 et 13 en présence de l'agent de recouvrement PDMS, avec un taux de noir de 5 pce et un taux de silice croissant de 25 à 35 pce, les meilleurs résultats de déchirabilité sont obtenus pour le taux intermédiaire de silice de 30 pce.

En comparant les résultats des essais 10 et 12 d'une part et 9 et 14 d'autre part, on remarque que 5 pce de noir de carbone ajoutés à 30 pce de silice ne change pas fondamentalement les résultats de déchirabilité en présence des agents de recouvrement PDMS ou PEG4000.

30 La comparaison des résultats des essais 14 et 15 montre que le passage de 30 à 35 pce de silice en présence de 5 pce de noir carbone améliore légèrement les résultats quand on utilise l'agent de recouvrement PEG 4000 alors que l'effet inverse est observé avec l'agent de recouvrement PDMS (essais 12 et 13).

Exemple 4

10 Cet exemple a pour but de comparer des compositions renforcée avec de la silice à titre de charge unique ou majoritaire, la matrice élastomérique étant à base de caoutchouc naturel pur ou en coupage avec un autre élastomère diénique ou à base de polyisoprène synthétique à fort taux de cis-1,4. Ces compositions sont données dans le tableau 7. Elles mettent en oeuvre, dans les cas des essais 16, 17 et 18 du caoutchouc naturel chargé avec des taux croissants de charge. Dans les cas des essais 19 et 20 le caoutchouc naturel de l'essai 18 est remplacé par un coupage de caoutchouc naturel avec un autre élastomère diénique minoritaire respectivement un polybutadiène cis-1,4 (BR cis-1,4) obtenu avec un catalyseur à base de titane et un SBR solution de Mooney ML (1+4) égal à 54, de Tg - 48 °C dont le % d'enchaînements -1,2 est de 24 et le % de styrène de 16,5. Dans le cas de l'essais 22 le caoutchouc naturel avec 30 parties de charge silice de l'essai 21 est remplacé par un polyisoprène synthétique à fort taux de cis-1,4. Dans le cas de l'essai 23, non conforme à l'invention, le coupage de caoutchouc naturel et de BR cis-1,4 de l'essai 19 est chargé avec 30 parties de N330.

Tableau 7

Compositions	Essai 16	Essai 17	Essai 18	Essai 19	Essai 20	Essai 21	Essai 22	Essai 23 témoin
Caoutchouc naturel	100	100	100	60	60	100	-	60
Polyisoprène	-	-	-	-	-	-	100	-
SBR solution	-	-	-	-	40	-	-	-
BR cis-1,4	-	-	-	40	-	-	-	40
UVN3	15	15	30	30	30	30	30	-
N330	-	15	15	15	15	-	-	30
Si116	2	2	4	4	4	4	4	-
ZnO	5	5	5	5	5	5	5	5
Ac. Stéarique	1	1	1	1	1	1	1	1
Antioxydant	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Diphénylguanidine	0,2	0,2	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	-
Soufre	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
Accélérateurs	1,0	0,55	0,55	0,55	0,55	1,0	1,0	0,55

Les compositions et la vulcanisation des essais 16 à 23 sont obtenues dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1.

On compare entre elles les propriétés de ces huit compositions. Les résultats sont consignés dans le tableau 8.

Tableau 8

Compositions	Essai 16	Essai 17	Essai 18	Essai 19	Essai 20	Essai 21	Essai 22	Essai 23 témoin
Caoutchouc naturel	100	100	100	60	60	100	-	60
Polyisoprène	-	-	-	-	-	-	100	-
SBR solution	-	-	-	-	40	-	-	-
BR cis-1,4	-	-	-	40	-	-	-	40
UVN3	15	15	30	30	30	30	30	-
N330	-	15	15	15	15	-	-	30
MA100	0,85	0,91	0,93	0,87	0,97	0,97	0,69	1,26
PH	5,4	11,0	16,5	24,4	25,2	8,2	11,5	12,8
AR(100 °C)	834	809	845	864	830	820	857	564
ARD(100 °C)	578	359	456	401	474	552	626	146
FRD (100 °C)	36	31	41	25	34	36	28	18

Pour les compositions conformes à l'invention des essais 16 à 22, les caractéristiques d'allongement rupture dans le test de déchirabilité à 100 °C sont bien supérieures à celles obtenues avec la composition non conforme à l'invention avec 30 pce de noir de carbone. Le caoutchouc naturel ou un polyisoprène synthétique cis-1,4 ou un coupage de caoutchouc naturel majoritaire avec un autre élastomère diénique permet d'obtenir une cohésion élevée avec la charge silice ou des coupages de silice et de noir de carbone conformes à l'invention.

En résumé, l'utilisation des compositions de l'invention soit avec la charge noir de carbone utilisée à un taux voisin de 25 pce, soit avec une charge blanche de type silice et/ou alumine utilisée seule ou à un taux majoritaire d'environ 35 pce indépendamment du fait que l'on emploie un agent de couplage ou de recouvrement, permet de montrer que, par rapport aux compositions connues à base de noir de carbone utilisé seul ou à titre de charge majoritaire, les

effets d'agressions mécaniques du type déformations imposées sont moins pénalisants et permettent d'augmenter la durée de vie du pneumatique, d'autant plus que les compositions décrites sont faiblement hystérétiques, avec comme conséquences un plus faible échauffement interne au cours du roulage et une dégradation thermique et/ou thermooxydante diminuée de l'armature de carcasse.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation précédemment décrits à partir desquels on peut envisager d'autres modes de réalisation.

REVENDICATIONS

1) Utilisation en tant que mélanges élastomériques de remplissage internes dans la zone épaulement de pneumatiques, de compositions à base de caoutchouc naturel ou de polyisoprène synthétique à majorité d'enchaînements cis-1,4 et éventuellement d'au moins un autre élastomère diénique, le caoutchouc naturel ou le polyisoprène synthétique en cas de coupage étant présent à un taux majoritaire par rapport au taux de l'autre ou des autres élastomères diéniques utilisés et d'une charge renforçante constituée :

10

(i) soit par du noir de carbone de surface spécifique BET comprise entre 30 et 160 m²/g, employé à un taux égal ou supérieur à 15 pce et inférieur ou égal à 28 pce,

20

(ii) soit par une charge blanche de type silice et/ou alumine comportant des fonctions de surface SiOH et/ou AlOH choisie dans le groupe formé par les silices précipitées ou pyrogénées, les aluminosilicates ou bien encore les noirs de carbone modifiés en cours ou après la synthèse de surface spécifique comprise entre 30 et 260 m²/g employée à un taux supérieur ou égal à 15 pce et inférieur ou égal à 40 pce,

(iii) soit par un coupage de noir de carbone décrit en (i) et une charge blanche décrite en (ii), dans lequel le taux global de charge est supérieur ou égal à 15 pce et inférieur ou égal à 50 pce et le taux en pce de charge blanche est supérieur ou égal au taux de noir de carbone en pce moins 5.

30

2) Utilisation selon la revendication 1 de compositions comportant une charge renforçante constituée de noir de carbone, dont la surface spécifique BET est comprise entre 90 et 150 m²/g.

3) Utilisation selon la revendication 1 ou 2 de compositions comportant à titre de charge renforçante :

- (i) un taux de 20 à 25 pce de noir de carbone lorsque le noir constitue l'unique charge,
- (ii) un taux de 20 à 35 pce de charge blanche lorsque celle-ci constitue l'unique charge.

- 10 4) Utilisation, selon l'une quelconque des revendications précédentes, de compositions dans lesquelles l'autre ou les autres élastomères diéniques utilisés en coupage avec le caoutchouc naturel ou le polyisoprène synthétique à majorité d'enchaînements cis-1,4 sont choisis parmi un polybutadiène à majorité d'enchaînements cis-1,4, un copolymère de butadiène et de styrène émulsion ou solution de préférence à majorité d'enchaînements trans-1,4, un copolymère de butadiène et d'isoprène, un terpolymère de styrène, butadiène et isoprène, élastomère diénique pouvant être modifié au cours de la synthèse pour les élastomères synthétiques ou après la synthèse par greffage - en bout de chaîne ou sur la chaîne de groupements actifs avec les charges du type noir de carbone ou possédant des fonctions de surface SiOH ou AlOH - et/ou étoilage au moyen d'agents d'étoilage comme par exemple des carbonyles ou des halogénures de silicium ou étain.
- 20 5) Utilisation, selon l'une quelconque des revendications précédentes, de compositions sous forme de profilés situés dans les zones épaule et sommet du pneumatique entre l'armature de carcasse et les nappes de sommet et/ou entre les nappes de sommet soit sur la totalité de leur largeur ou entre les extrémités d'une ou plusieurs desdites nappes sommet.
- 6) Utilisation, selon l'une quelconque des revendications précédentes, de compositions ayant un rapport en poids d'agent de couplage et/ou de recouvrement sur charge blanche renforçante supérieur à 1/100 et inférieur à 20/100.
- 30 7) Utilisation selon la revendication 6 de compositions dont ledit rapport en poids est compris entre 2/100 et 15/100.