

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 669 934**

②1 N° d'enregistrement national :

**91 14553**

⑤1 Int Cl<sup>5</sup> : C 08 L 9/06; C 08 K 3/04

①2

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②2 Date de dépôt : 26.11.91.

③0 Priorité : 30.11.90 JP 34073290.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 05.06.92 Bulletin 92/23.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *société dite: TOKAI CARBON CO., LTD. — JP.*

⑦2 Inventeur(s) : Misono Shinji.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : S.A. Fedit-Loriot et Autres Conseils en Propriété Industrielle.

⑤4 Composition de caoutchouc.

⑤7 Composition de caoutchouc qui comprend de 35 à 100 parties en poids d'un noir de carbone de four ayant une surface spécifique d'adsorption à l'azote (N<sub>2</sub>SA) comprise entre 60 et 100 m<sup>2</sup>/g et un diamètre modal de pores inter-agrégats (D<sub>p</sub>) qui satisfait à la formule suivante (1) et 100 parties/poids d'un composant de caoutchouc;

$$\bar{D}_p \leq 1,543 \bar{D}_{st} - 55,0 \quad (1)$$

dans laquelle D<sub>p</sub> représente le diamètre modal à la fréquence maximum dans une distribution de diamètre de pores inter-agrégats de noir de carbone déterminée en utilisant un calorimètre à balayage différentiel (DSC) et D<sub>st</sub> représente le diamètre modal de Stokes des agrégats de noir de carbone déterminé en utilisant une centrifugeuse à disque (DCF).

**FR 2 669 934 - A1**



## COMPOSITION DE CAOUTCHOUC

## ARRIERE PLAN DE L'INVENTION

La présente invention concerne une composition de caoutchouc destinée à être utilisée dans la préparation des bandes de roulement des pneumatiques pour voitures individuelles ou camions légers. Plus particulièrement, la présente invention concerne une composition de caoutchouc présentant à la fois une excellente résistance à l'abrasion et une faible formation de chaleur, simultanément à une résilience élevée aux chocs.

Les noirs de carbone destinés à renforcer du caoutchouc sont divisés en de nombreux types différents selon leurs propriétés. Les propriétés des noirs de carbone sont un facteur essentiel qui détermine les diverses caractéristiques de la composition de caoutchouc quand les noirs de carbone sont introduits dans un caoutchouc en vue de former une composition de caoutchouc. Par conséquent, généralement, lors de l'introduction du noir de carbone dans un caoutchouc, on choisit un noir de carbone susceptible de conférer à la composition de caoutchouc les propriétés convenant à l'usage qui en est prévu.

Par exemple, depuis ces dernières années, on a déployé des efforts de développement intensif pour trouver des pneumatiques à faible consommation de carburant, ceci en accord avec les besoins de la société en vue d'économiser les ressources et l'énergie.

Une composition de caoutchouc à faible formation de chaleur présentant une résilience élevée aux chocs, dans laquelle un noir de carbone d'une classe possédant une taille particulaire relativement grande est introduit avec un composant du caoutchouc dans une proportion relativement faible, est utile pour préparer des pneumatiques à faible consommation de combustible. Quoique l'introduction d'un noir de carbone à grande taille de particule et à faible surface spécifique avec un composant du caoutchouc soit efficace pour réduire la consommation en carburant des pneumatiques, elle rend difficile d'éviter d'abaisser la traction lors du freinage sur surface routière mouillée et la résistance à l'abrasion.

S'il est possible de conférer une résistance à l'abrasion élevée et une résilience aux chocs élevée, tout cela avec une faible formation de chaleur, à un composant de caoutchouc par l'utilisation d'un noir de carbone à taille particulaire petite et à grande surface spécifique, facteur connu pour améliorer de façon efficace la résistance à l'abrasion, la composition de caoutchouc obtenue sera idéale en tant que composition de caoutchouc destinée aux bandes de roulement.

On a déjà fait quelques propositions de noirs de carbone capables de conférer simultanément à un composant de caoutchouc, une résistance à l'abrasion élevée et une formation de chaleur faible qui sont deux propriétés contradictoires. On peut mentionner, par exemple, les propositions (a) - (f) suivantes :

(a) un noir de carbone ayant une surface spécifique d'adsorption à l'azote ( $N_2SA$ ) de  $60 \text{ m}^2/\text{g}$  ou plus, un indice d'absorption du dibutylphtalate de l'échantillon comprimé (24M4DBP) de  $112 \text{ ml}/100 \text{ g}$  ou plus, le diamètre modal de Stokes des agrégats et la distribution modale de Stokes des agrégats étant tous

deux maintenus au-dessus d'une valeur spécifique, ce qui permet de conférer simultanément des propriétés de renforcement élevées et une résilience aux chocs élevée à un caoutchouc contenant ce noir de carbone (demande de brevet japonais publiée sous le n° 64-53978) ;

5

(b) une composition de caoutchouc ayant simultanément une résistance à l'abrasion élevée et une résistance aux chocs élevée et contenant un noir de carbone qui a un  $N_2SA$  de 60  $m^2/g$  ou plus, un DBP de 108 ml/100 g ou plus, une densité vraie pour une surface spécifique prédéterminée maintenue dans une plage spécifique notablement plus faible que celle des noirs de carbone classiques, et un pouvoir colorant (Tint) et une largeur de distribution pour une distribution modale des agrégats qui sont maintenus au-dessus d'une valeur spécifique (demande de brevet japonais publiée sous le n° 59-140241) ;

10

15

(c) un noir de carbone ayant un  $N_2SA$  compris entre 65 et 84  $m^2/g$  et un rapport de  $N_2SA$  à l'indice d'adsorption d'iode (IA) compris entre 1,10 et 1,35, dans lequel la valeur d'une formule dont les variables sont le 24M4DBP, la noirceur, l'indice d'adsorption d'iode et le diamètre modal d'agrégat est maintenue au-dessus d'une valeur spécifique, ce qui peut conférer simultanément une résistance à l'abrasion élevée et une résilience aux chocs élevée à un caoutchouc contenant ce noir de carbone (demande de brevet japonais publiée sous le n° 62-58792) ;

20

25

(d) un noir de carbone ayant un  $N_2SA$  compris entre 75 et 105  $m^2/g$ , un 24M4DBP de 110 ml/100 g ou plus, une densité vraie pour une surface spécifique prédéterminée établie dans une gamme spécifique notablement plus faible que celle des noirs de carbone classiques, le diamètre de pores inter-agrégats ainsi que la largeur

30

de distribution pour un diamètre modal des agrégats étant maintenus au-dessus d'une valeur spécifique, ce qui permet de conférer simultanément une résistance à l'abrasion élevée et une résilience aux chocs élevée à un caoutchouc contenant ce noir de carbone (demande de brevet japonais publiée sous le n° 64-201367) ;

5 (e) un noir de carbone destiné à des caoutchoucs pour bandes de roulement de pneumatiques, qui possède un  $N_2SA$  compris entre 85 et 95  $m^2/g$ , un 24M4DBP compris entre 100 et 104 ml/100 g, un Tint compris entre 95 et 105 % et une distribution des diamètres modaux de Stokes d'agrégat  $\Delta D_{50}$  de 180  $\mu m$  ou plus, ce qui permet d'obtenir une résistance à l'abrasion élevée et une résilience aux chocs élevée (brevet des Etats-Unis No 4 360 627° ; et

15 (f) un noir de carbone destiné aux caoutchoucs pour bandes de roulement de pneumatiques en vue d'économiser l'énergie, possédant un  $N_2SA$  de 75 à 105  $m^2/g$ , satisfaisant aux relations :  $N_2SA - IA \geq 15$  ;

20  $N_2SA - CTAB$  (surface spécifique au bromure de cétyltriméthylammonium)  $\leq 5$  ;  $24M4DBP \leq 110$  ; Tint = 90 à 110 ; et  $\Delta Tint \leq -3$  ; qui est capable de conférer une faible résistance au roulement et une qualité élevée de traction à l'état humide à un composant de caoutchouc

25 (brevet des Etats-Unis n° 4,548,980).

En dépit des propositions ci-dessus, le besoin de pneumatiques à faible consommation de carburant continue de s'accroître et il y a toujours dans l'état de la technique une forte demande pour le développement de compositions de caoutchouc à faible formation de chaleur présentant une résilience aux chocs élevée.

30

#### RESUME DE L'INVENTION

L'objet de l'invention est de fournir une composition de caoutchouc convenant pour les bandes de

35

roulement de pneumatiques des véhicules particuliers et des camions légers, qui manifeste à la fois une résistance à l'abrasion élevée et une formation de chaleur faible, simultanément à une résilience aux chocs élevée. Cet objet de la présente invention peut être atteint grâce à une composition de caoutchouc qui comprend de 35 à 100 parties en poids d'un noir de carbone de four ayant une surface spécifique d'adsorption à l'azote ( $N_2SA$ ) comprise entre 60 et 100  $m^2/g$  et un diamètre modal de pores inter-agrégats ( $\bar{D}_p$ ) qui satisfait à la formule suivante (1) et 100 parties/poids d'un composant de caoutchouc ;

$$\bar{D}_p \leq 1,543 \bar{D}_{st} - 55,0 \quad (1)$$

dans laquelle  $\bar{D}_p$  représente le diamètre modal à la fréquence maximum dans une distribution de diamètre de pores inter-agrégats de noir de carbone déterminée en utilisant un calorimètre à balayage différentiel (DSC) et  $\bar{D}_{st}$  représente le diamètre modal de Stokes des agrégats de noir de carbone déterminé en utilisant une centrifugeuse à disque (DCF).

#### DESCRIPTION DES MODES DE REALISATION PREFERES

Les propriétés des noirs de carbone qui sont utilisés dans la présente invention sont les valeurs obtenues selon les méthodes suivantes.

La surface spécifique d'adsorption à l'azote ( $N_2SA$ ) : mesurée conformément à la norme ASTM D3037-88 "procédé de test standard pour la surface spécifique du noir de carbone par l'adsorption d'azote" procédé B. La  $N_2SA$  d'un échantillon classique de noir de carbone industriel IRB n° 6 mesurée par cette méthode était de 76  $m^2/g$ .

$\bar{D}_p$  : représente le diamètre modal à la fréquence maximale dans une distribution de diamètre de pores inter-agrégats de noir de carbone, déterminée en utili-

sant un calorimètre à balayage différentiel (DSC), et mesurée par la méthode suivante décrite dans un article de BRUN et al.

5 Un échantillon de noir de carbone séché conformément à la norme JIS K 6221 (1982) 5 "comment préparer un échantillon sec" est soigneusement pesé puis mélangé avec de l'eau distillée pour préparer une pâte présentant une concentration en noir de carbone de 0,250 g/cm<sup>3</sup>. La pâte est traitée par des ondes supersoniques 10 pour obtenir une dispersion satisfaisante. Immédiatement après, la dispersion par onde ultrasonore, environ 3 à 5 mg de pâte de noir de carbone sont pesés exactement et mis dans un conteneur d'échantillon en aluminium, scellés, et placés dans un calorimètre à balayage différentiel (DSC 30 fabriqué par METTLER) afin de 15 procéder à la mesure selon les étapes suivantes

(1) refroidissement rapide depuis la température ambiante jusqu'à -80°C ;

20 (2) chauffage depuis -80°C à -5°C à un rythme de 10°C/min ;

(3) chauffage de -5°C à -0,1°C à un rythme de 1°C par minute, suivi par le maintien à -0,1°C (une température de 0,1°C inférieure au point de congélation de l'eau distillée) pendant 10 minutes ; et

25 (4) le refroidissement graduel depuis -0,1°C à -8°C à un rythme de -0,1°C/min pour enregistrer le thermogramme de congélation sur un appareil enregistreur.

30 Ensuite, la largeur de dépression du point de congélation  $\Delta T$  de l'eau distillée est lue à partir de la température sur l'axe des abscisses du thermogramme de congélation et on lit  $y$  (en mm) par 0,1°C sur l'axe des ordonnées. Les valeurs obtenues sont substituées à  $\Delta T$  et  $y$  dans les formules suivantes (A) et (B) pour obtenir 35 une distribution de pores ( $\Delta V/\Delta D_p$ ) :

$$D_p = \frac{135,34}{\Delta T} + 1,14 \quad \text{---- (A)}$$

$$\Delta V/\Delta D_p = K \cdot \frac{(T)^2}{W_a} \times y \quad \text{---- (B)}$$

5  
10 dans lesquelles  $W_a$  est la chaleur de solidification de l'eau distillée ; et  $K$  représente un facteur tenant compte de la sensibilité du DSC et de la quantité d'échantillon.

15 Le diamètre de pores ( $D_p$ ) donnant la valeur  $\Delta V/\Delta D_p$  maximale dans la distribution de pores  $\Delta V/\Delta D_p = f(D_p)$ , obtenue selon la formule ci-dessus (B), est défini comme  $\bar{D}_p$  (diamètre  $D_p$  modal).

L'article de BRUN et al. mentionné ci-dessus a paru dans THERMOCHIMICA ACTA, 21, (1977), 59 - 88 "nouveau procédé pour la détermination simultanée de la taille et de la forme des pores : la thermoporométrie".

20 Le  $\bar{D}_p$  du noir de carbone de référence standard C-3 (N234) de la norme ASTM D 24 mesuré avec cette méthode est de 77,6 nm.

25  $\bar{D}_{st}$  : un échantillon de noir de carbone sec est mélangé avec une solution aqueuse d'éthanol à 20 % contenant une petite quantité d'un agent tensio-actif pour préparer une dispersion présentant une concentration en noir de carbone de 50 mg/ml. Cette dispersion est dispersée de manière satisfaisante par un traitement ultra-sonore pour obtenir ainsi un échantil-  
30 lon. La vitesse de rotation d'une centrifugeuse à disque (fabriquée par Joyes Lobel, Royaume-Uni) est fixée à 8000 t/min, et on ajoute 10 ml d'un liquide de rotation ("spin") (une solution aqueuse de glycérine à 2 %). En outre, on y injecte 1 ml de tampon (solution aqueuse  
35 d'éthanol).

Ensuite, on ajoute 0,5 ml de l'échantillon avec une seringue pour commencer la centrifugation, et simultanément on met en marche un enregistreur pour préparer optiquement une courbe de distribution des diamètres de Stokes des agrégats. Le diamètre de Stokes à la fréquence maximale dans la courbe de distribution obtenue est défini comme étant le  $\bar{D}_{st}$ . Le  $\bar{D}_{st}$  de noir de carbone de référence standard C-3 (N234) selon la norme ASTM D 24 mesuré par cette méthode est 80 nm.

Le noir de carbone au four selon la présente invention possédant les propriétés caractéristiques mentionnées ci-dessus peut être produit en réglant diverses conditions de fabrication telles que le débit d'introduction de l'huile d'alimentation, de l'huile combustible et de l'air, et les conditions d'alimentation en gaz oxygène, en utilisant par exemple un four à huile. Ce four à huile comprend une entrée d'alimentation en air disposée dans la direction tangentielle dans sa partie de tête, une chambre de combustion équipée d'un brûleur et d'une buse de pulvérisation d'huile d'alimentation tous deux insérés dans la direction axiale du four, une chambre de réaction étroite s'étendant à partir de la chambre de combustion, et une chambre de réaction large s'étendant à partir de la chambre de réaction étroite et munie intérieurement d'une buse de pulvérisation d'eau de refroidissement.

Selon le procédé habituel, le noir de carbone conforme à la présente invention peut être incorporé dans un composant de caoutchouc, tel qu'un caoutchouc naturel ou des caoutchoucs synthétiques diéniques comme le caoutchouc styrène-butadiène, le caoutchouc polybutadiène, le caoutchouc isoprène, le caoutchouc butyle, et divers autres élastomères tels que des caoutchoucs synthétiques variés et des caoutchoucs de mélange sus-

ceptibles d'être renforcés avec des noirs de carbone ordinaires. La quantité incorporée de noir de carbone est de 35 à 100 parties en poids sur la base de 100 parties en poids du composant de caoutchouc et le noir de carbone peut être incorporé simultanément à tout autre ingrédient nécessaire tels que des agents de vulcanisation, des accélérateurs de vulcanisation, des anti-oxydants, des adjuvants de vulcanisation, des adoucissants et des plastifiants, en vue d'obtenir la composition de caoutchouc conforme à la présente invention.

Parmi les propriétés décrites ci-dessus, du noir de carbone au four destinées à être utilisées dans la présente invention, la surface spécifique d'adsorption à l'azote ( $N_2SA$ ) qui est comprise entre 60 à 100  $m^2/g$  indique un noir de carbone dur, ce qui est nécessaire pour conférer au composant de caoutchouc une résistance à l'abrasion élevée et une formation de chaleur appropriée. Quand la  $N_2SA$  est inférieure à 60  $m^2/g$ , la résistance à l'abrasion n'est pas satisfaisante. D'un autre côté, si elle dépasse 100  $m^2/g$ , la formation de chaleur devient excessive et rend difficile l'utilisation spécialement en tant que noir de carbone destiné à des pneumatiques à faible consommation de carburant.

Le diamètre modal de pores inter-agrégats ( $\bar{D}_p$ ) est un paramètre qui indique la taille des pores créés par la morphologie complexe des agrégats résultant de la fusion solide des premières particules de noir de carbone. Il est en relation étroite avec les conditions de formation du noir de carbone, telles que la température de réaction et le degré de turbulence du gaz de combustion. Par conséquent, il y a une corrélation entre  $\bar{D}_p$  et la structure et la surface spécifique, et, selon les résultats d'études de l'inventeur, il se confirme que les formules suivantes (C) et (D) sont valables pour les noirs de carbone ordinaires disponibles dans le commerce

$$\bar{D}_p = [75,2 \times (DBP)/(N_2SA)] \pm 3,0 \text{ ----- (C)}$$

$$\bar{D}_p = (1,543 \bar{D}_{st} - 42,8) \pm 8,0 \text{ ----- (D)}$$

Le  $\bar{D}_p$  par exemple du noir de carbone de référence standard C-3 (N234) de la norme ASTM D 24 mesuré par cette méthode se trouve entre 72,6 et 88,6 nm en substituant la valeur obtenue pour  $\bar{D}_{st}$  dans la formule (D). Les valeurs mesurées pour  $\bar{D}_p$  tombent dans cette plage. Au contraire, le  $\bar{D}_p$  du noir de carbone utilisé dans la présente invention est une valeur plus petite que celle qu'on obtient en substituant  $\bar{D}_{st}$  dans la formule (D) ci-dessus, et est identique ou inférieur à la valeur obtenue dans la formule ci-dessus (1). Cela signifie que dans le noir de carbone destiné à la présente invention, la taille de pores intra-agrégat est relativement petite par rapport à la taille (diamètre modal de Stokes) de l'agrégat lui-même. En vertu de cette propriété caractéristique, la formation de chaleur peut être minimisée sans effet négatif sur la résistance à l'abrasion du composant de caoutchouc, et la résilience aux chocs pour une surface spécifique donnée peut être grandement accrue. Par conséquent, selon la présente invention, on peut obtenir une composition de caoutchouc manifestant simultanément une excellente résistance à l'abrasion et une faible formation de chaleur, aussi bien qu'une résilience aux chocs élevée, grâce à la synergie des diverses propriétés décrites ci-dessus.

On décrira maintenant des exemples de la présente invention en comparaison à des exemples comparatifs.

Exemples - exemples comparatifs - exemples de référence -

Un four à huile a été utilisé qui comprenait une chambre de combustion (800 mm de diamètre et 600 mm de longueur) présentant un orifice d'alimentation en air

disposé dans la direction tangentielle dans la tête du four, et muni d'un brûleur de combustion et d'une buse de pulvérisation d'huile d'alimentation tous deux insérés dans la direction axiale du four, une chambre de réaction étroite (160 mm de diamètre et 1200 mm de longueur) reliée coaxialement à la chambre de combustion, et une chambre de réaction large (400 mm de diamètre) reliée coaxialement à la chambre de réaction étroite.

On a utilisé comme huile d'alimentation, une huile hydrocarbonée ayant une densité (15/4°C) de 1,073, une viscosité (Engler 40/20°C) de 2,10, une teneur en matière insoluble au toluène de 0,03 % et un coefficient de corrélation du Bureau des Mines (BMCI) de 140. On a utilisé comme huile de combustion une huile hydrocarbonée ayant une densité (15/4°C) de 0,903, une viscosité (cSt/50°C) de 16,1, une teneur en carbone résiduelle de 5,4 % et un point d'éclair de 96 % .

En utilisant le four de réaction, l'huile d'alimentation et l'huile de combustion décrits ci-dessus, on a préparé cinq types de noir de carbone (exemples 1-3 et exemples comparatifs 1 et 2) dans des conditions qui ont été variées en ce qui concerne l'huile d'alimentation, l'huile de combustion, le débit d'introduction de l'air et l'addition ou l'absence d'addition d'oxygène. Les propriétés des noirs de carbone obtenus sont montrées sur le tableau 1 ainsi que les conditions de préparation.

Dans les exemples de référence du tableau 1, on a utilisé des noirs de carbone durs disponibles dans le commerce. Dans l'exemple de référence 1, on a utilisé le N 351 [fabriqué par TOKAI CARBON K.K., SEAST NH, (marque déposée)] ; dans l'exemple de référence 2, on a utilisé le N 347 [fabriqué par TOKAI CARBON K.K., SEAST 3H, (marque déposée)] ; et dans l'exemple de référence 3, on

a utilisé le N 339 [fabriqué par TOKAI CARBON K.K., SEAST KH, (marque déposée)].

5 Ces échantillons de noir de carbone ont été incorporés dans un caoutchouc styrène-butadiène [fabriqué par NIPPON GOSEI GOMU K.K. JSR 1712 (marque)] selon la composition montrée dans le tableau 2.

10 Les composés du tableau 3 ont été vulcanisés à 145°C pendant 50 minutes pour obtenir ainsi des compositions de caoutchouc qui ont été soumises à divers essais relatifs au caoutchouc. Les résultats sont montrés sur le tableau 3.

15 Les méthodes et les conditions de mesure des propriétés du caoutchouc sont décrites ci-dessous. Parmi les paramètres, le paramètre  $\tan \delta$  (facteur de perte) est l'indice de la formation de chaleur. Plus sa valeur est petite, plus faible est la formation de chaleur.

20 A partir des résultats du tableau 3, on peut voir que les compositions de caoutchouc des exemples 1-3 selon la présente invention montrent un  $\tan \delta$  abaissé de manière significative, ce qui mesure la formation de chaleur, et une résilience aux chocs améliorée de façon marquée, tout en possédant une résistance à l'abrasion identique ou améliorée par rapport à celle des exemples comparatifs et des exemples de référence qui ont le même  
25 niveau de N<sub>2</sub>SA mais tombent en dehors des caractéristiques de la présente invention. De plus, on voit que la qualité de renforcement reste maintenue à un haut niveau.

30 Comme décrit ci-dessus, selon la présente invention, on obtient une composition de caoutchouc à faible formation de chaleur présentant à la fois une excellente résistance à l'abrasion et une résilience aux chocs élevée, en choisissant et commandant les propriétés microscopiques des noirs de carbone de manière différente  
35 de l'art antérieur. En conséquence, on peut obtenir une

réduction de consommation de carburant efficace dans les applications de l'invention aux bandes de roulement des pneumatiques pour les voitures particulières et les camions légers.

5

**NOTE :**

Les procédés et conditions utilisés pour la mesure des propriétés du caoutchouc étaient les suivants :

1°) quantité de perte par abrasion LAMBOURNE.

10

La mesure a été faite en utilisant un appareil de test d'abrasion LAMBOURNE (avec mécanisme de glissement mécanique) dans les conditions suivantes :

éprouvettes : 10 mm d'épaisseur et 44 mm de diamètre extérieur.

15

Meule à l'émeri : type GC, taille des grains abrasifs de n° 80 , dureté de H.

Poudre de carborundum ajoutée : taille des grains de n° 80 , quantité ajoutée d'environ 9 grammes par minute.

20

Rapport de glissement relatif entre la surface de la meule à l'émeri et l'éprouvette : 24 %, 60 % .

Vitesse de rotation des éprouvettes : 535 t/min.

Charge sur les éprouvettes : 4 daN.

2°)  $\tan \delta$  (facteur de perte par hystérésis).

25

La mesure a été faite en utilisant un spectromètre viscoélastique (fabriqué par IWAMOTO SEISAKUSHO CO.) dans les conditions suivantes :

éprouvettes : 2 mm d'épaisseur, 30 mm de longueur, 5 mm de largeur.

30

Fréquence : 50 Hz,

Contrainte dynamique  $\epsilon$  : +/- 1,2 %

Température : 60°C.

3°) Autres

35

Tous les autres tests ont été faits en conformité avec la norme JIS K 6301 "méthodes de test physiques pour le caoutchouc vulcanisé".

TABLEAU 1

| Ex.<br>Conditions<br>et propriétés   | Exemples |       |       | Exemples Comparatifs |       |       | Ex. Ref |       |       |
|--|----------|-------|-------|----------------------|-------|-------|---------|-------|-------|
|  | 1        | 2     | 3     | 1                    | 2     | 3     | 1       | 2     | 3     |
| Débit d'alimentation en air<br>(Nm <sup>3</sup> /h)                                | 2500     | 2500  | 2500  | 3000                 | 3000  | -     | -       | -     | -     |
| Débit d'alimentation en oxygène<br>(Nm <sup>3</sup> /h)                            | 105      | 105   | 105   | -                    | -     | -     | -       | -     | -     |
| Débit d'alimentation<br>en huile de combustion<br>(kg)                             | 156      | 156   | 164   | 124                  | 124   | -     | -       | -     | -     |
| Quantité d'air d'atomisa-<br>tion de l'huile de combustion<br>(Nm <sup>3</sup> /h) | 200      | 200   | 200   | 180                  | 180   | -     | -       | -     | -     |
| Pourcentage de combustion<br>de l'huile de combustion (%)                          | 200      | 200   | 190   | 250                  | 250   | -     | -       | -     | -     |
| Débit d'introduction de<br>l'huile d'alimentation<br>(kg/h)                        | 1214     | 998   | 891   | 1293                 | 1085  | -     | -       | -     | -     |
| N <sub>2</sub> SA (m <sup>2</sup> /g)  | 65       | 80    | 93    | 64                   | 81    | 74    | 82      | 93    | 93    |
| D <sub>st</sub> (nm)   | 142      | 118   | 109   | 123                  | 110   | 113   | 106     | 93    | 93    |
| D <sub>p</sub> (nm)  | 160,3    | 123,9 | 105,5 | 165,5                | 129,3 | 130,8 | 119,2   | 101,0 | 101,0 |
| Valeur de (1,543<br>Dst - 55,0)  | 164,1    | 127,1 | 113,2 | 134,8                | 114,7 | 119,4 | 108,6   | 88,5  | 88,5  |
| Conditions de production   |          |       |       |                      |       |       |         |       |       |
| Propriétés   |          |       |       |                      |       |       |         |       |       |

TABLEAU 2

| Composants   | Parties en poids |
|--|------------------|
| Caoutchouc Styrène-butadiène (SBR)   | 137,5            |
| Noir de carbone  | 68,75            |
| Acide stéarique (adjuvant de vulcanisation et de dispersion)               | 1,0              |
| Oxide de zinc (adjuvant de vulcanisation)                                  | 3,0              |
| N-t-butyl-2-benzothiazyl-sulfeneamide sulfure (promoteur de vulcanisation) | 1,38             |
| Soufre (agent vulcanisant)   | 1,75             |

TABLEAU 3

| Ex.   | Ex.   |       |       | Ex. Comp |       | Ex. Ref. |       |       |
|---|-------|-------|-------|----------|-------|----------|-------|-------|
|   | 1     | 2     | 3     | 1        | 2     | 1        | 2     | 3     |
| Propriétés du caoutchouc                        |       |       |       |          |       |          |       |       |
| Perte par abrasion :                            |       |       |       |          |       |          |       |       |
| 24 % de glissement                              | 87    | 94    | 99    | 82       | 93    | 87       | 96    | 100   |
| 60 % de glissement                              | 90    | 97    | 102   | 86       | 98    | 91       | 95    | 100   |
| Tan $\delta$ (facteur de perte)                 | 0,183 | 0,202 | 0,211 | 0,204    | 0,228 | 0,209    | 0,233 | 0,244 |
| Dureté (JIS, Hs)                                | 65    | 66    | 67    | 65       | 66    | 64       | 65    | 66    |
| Module à 300 % (kg/cm <sup>2</sup> )            | 157   | 148   | 149   | 164      | 152   | 137      | 140   | 144   |
| Résistance à la traction (daN/cm <sup>2</sup> ) | 244   | 263   | 165   | 238      | 259   | 259      | 257   | 261   |
| Allongement (%)                                 | 490   | 500   | 520   | 470      | 510   | 540      | 540   | 530   |
| Résilience aux chocs (%)                        | 42,8  | 42,1  | 40,7  | 40,2     | 36,9  | 38,9     | 37,1  | 35,3  |

## REVENDICATION

Composition de caoutchouc qui comprend de 35 à 100 parties en poids d'un noir de carbone de four ayant une surface spécifique d'adsorption à l'azote ( $N_2SA$ ) comprise entre 60 et 100  $m^2/g$  et un diamètre modal de pores inter-agrégats ( $\bar{D}_p$ ) qui satisfait à la formule suivante (1) et 100 parties/poids d'un composant de caoutchouc ;

$$\bar{D}_p \leq 1,543 \bar{D}_{st} - 55,0 \quad (1)$$

dans laquelle  $\bar{D}_p$  représente le diamètre modal à la fréquence maximum dans une distribution de diamètre de pores inter-agrégats de noir de carbone déterminée en utilisant un calorimètre à balayage différentiel (DSC) et  $\bar{D}_{st}$  représente le diamètre modal de Stokes des agrégats de noir de carbone déterminé en utilisant une centrifugeuse à disque (DCF).