

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/121129 A2

(43) Date de la publication internationale
6 octobre 2011 (06.10.2011)

PCT

- (51) **Classification internationale des brevets :**
B60C 1/00 (2006.01) *C08K 3/08* (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01) *C08K 5/5419* (2006.01)
C09C 3/12 (2006.01) *C08L 9/00* (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) *C08L 7/00* (2006.01)
- (21) **Numéro de la demande internationale :**
PCT/EP2011/055141
- (22) **Date de dépôt international :**
1 avril 2011 (01.04.2011)
- (25) **Langue de dépôt :** français
- (26) **Langue de publication :** français
- (30) **Données relatives à la priorité :**
10 01368 1 avril 2010 (01.04.2010) FR
10 04309 3 novembre 2010 (03.11.2010) FR
- (71) **Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :**
RHODIA OPERATIONS [FR/FR]; 40 rue de la Haie Coq, F-93306 Aubervilliers (FR). **DOW CORNING CORPORATION** [US/US]; 2200 W. Salzburg Road, Auburn, MI 48611 (US).
- (72) **Inventeurs; et**
- (75) **Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :** **GUY, Laurent** [FR/FR]; 25 rue Chemin des Iles, F-69140 Rillieux-la-Pape (FR). **PERIN, Eric** [FR/FR]; Résidence Brouilly, Appt 18, 241 rue Robert Schuman, F-69400 Villefranche-sur-Saône (FR). **DUPUIS, Dominique** [FR/FR]; 11 rue Louis Couperin, F-60800 Crépy-en-Valois (FR).
- (74) **Mandataires :** **DELENNE, Marc** et al.; Rhodia Operations, Direction de la Propriété Industrielle, 40 rue de la Haie Coq, F-93306 Aubervilliers (FR).
- (81) **États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) :** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) :** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :**
— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2.g))

(54) **Title :** USE OF PRECIPITATED SILICA CONTAINING ALUMINIUM AND 3-ACRYLOXY-PROPYLTRIETHOXYSILANE IN AN ISOPRENIC ELASTOMER COMPOSITION

(54) **Titre :** UTILISATION D'UNE SILICE PRÉCIPITÉE CONTENANT DE L'ALUMINIUM ET DE 3-ACRYLOXY-PROPYLTRIETHOXYSILANE DANS UNE COMPOSITION D'ELASTOMÈRE(S) ISOPRÉNIQUE(S)

(57) **Abstract :** The invention relates to the joint use, in an elastomer composition comprising an isoprenic elastomer, of a precipitated silica containing aluminium, as a reinforcing inorganic filler, the aluminium content of said precipitated silica being higher than 0.5 wt. %, and 3-acryloxy-propyltriethoxysilane as an inorganic filler - elastomer coupling agent. The invention also relates to the elastomer compositions obtained and the items produced from said compositions.

(57) **Abstrégé :** L'invention est relative à l'utilisation conjointe, dans une composition d'élastomère(s) comprenant un élastomère isoprénique, d'une silice précipitée contenant de l'aluminium, comme charge inorganique renforçante, la teneur en aluminium de ladite silice précipitée étant supérieure à 0,5 % en poids, et de 3-acryloxy-propyltriethoxysilane, comme agent de couplage charge inorganique - élastomère. Elle concerne également les compositions d'élastomère(s) obtenues et les articles fabriqués à partir desdites compositions.



WO 2011/121129 A2

UTILISATION D'UNE SILICE PRECIPITEE CONTENANT DE L'ALUMINIUM
ET DE 3-ACRYLOXY-PROPYLTRIETHOXYSILANE
DANS UNE COMPOSITION D'ELASTOMERE(S) ISOPRENIQUE(S)

5

L'invention concerne l'utilisation conjointe, dans des compositions d'élastomère(s) comprenant un élastomère isoprénique, tel que le caoutchouc naturel, d'une charge inorganique renforçante particulière et d'un agent de couplage charge inorganique - élastomère particulier.

10

Elle est également relative aux compositions d'élastomères correspondantes et aux articles, notamment des pneumatiques, comprenant de telles compositions.

15

Il est connu que les articles en élastomère(s) sont généralement soumis à des contraintes variées, par exemple telles qu'une variation de température, une variation de sollicitation de fréquence importante en régime dynamique, une contrainte statique importante et/ou une fatigue en flexion non négligeable en régime dynamique. De tels articles sont par exemple des pneumatiques, des semelles de chaussures, des revêtements de sols, des bandes de convoyeur, des courroies de transmission de puissance, des tuyaux flexibles, des joints, notamment des joints d'appareils électroménagers, des supports jouant le rôle d'extracteurs de vibrations de moteurs soit avec des armatures métalliques, soit avec un fluide hydraulique à l'intérieur de l'élastomère, des gaines de câbles, des câbles, des galets de téléphériques.

20

25

Il a été alors proposé d'utiliser notamment des compositions d'élastomère(s) renforcées par des charges inorganiques spécifiques qualifiées de « renforçantes », présentant de préférence une haute dispersibilité. Ces charges, en particulier les charges blanches comme les silices précipitées, sont capables de rivaliser avec ou même de dépasser au moins du point de vue renforçant le noir de carbone employé conventionnellement, et offrent en outre à ces compositions une hystérèse généralement plus basse, synonyme notamment

30

d'une diminution de l'échauffement interne des articles en élastomère(s) lors de leur utilisation.

Il est connu de l'homme du métier qu'il est généralement nécessaire d'employer dans les compositions d'élastomère(s) contenant de telles charges renforçantes un agent de couplage, encore appelé agent de liaison, qui a pour fonction notamment d'assurer la connexion entre la surface des particules de charge inorganique (par exemple une silice précipitée) et l'(les) élastomère(s), tout en facilitant la dispersion de cette charge inorganique au sein de la matrice élastomérique.

10 Par agent de couplage charge inorganique - élastomère, on entend de manière connue un agent apte à établir une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge inorganique et l'élastomère.

Un tel agent de couplage, au moins bifonctionnel, a par exemple comme formule générale simplifiée « N-V-M », dans laquelle :

15 - N représente un groupe fonctionnel (fonction "N") capable de se lier physiquement et/ou chimiquement à la charge inorganique, une telle liaison pouvant être établie, par exemple, entre un atome de silicium de l'agent de couplage et les groupes hydroxyles (OH) de la surface de la charge inorganique (par exemple les silanols de surface lorsqu'il s'agit de silice) ;

20 - M représente un groupe fonctionnel (fonction "M") capable de se lier physiquement et/ou chimiquement à l'élastomère, notamment par l'intermédiaire d'un atome ou d'un groupe d'atomes appropriés (par exemple un atome de soufre) ;

25 - V représente un groupe (divalent/hydrocarboné) permettant de relier "N" et "M".

Les agents de couplage ne doivent pas être confondus avec de simples agents de recouvrement de charge inorganique qui, de manière connue, peuvent comporter la fonction "N" active vis-à-vis de la charge inorganique mais sont dépourvus de la fonction "M" active vis-à-vis de l'élastomère.

30 Des agents de couplage, notamment (silice - élastomère), ont été décrits dans de nombreux documents de l'état de la technique, les plus connus étant des silanes (poly)sulfurés, en particulier des alcoxysilanes (poly)sulfurés. Parmi ces

silanes (poly)sulfurés, on peut citer notamment le tétrasulfure de bis-triéthoxysilylpropyle (en abrégé TESPT), qui est généralement encore considéré aujourd'hui comme un produit apportant, pour des vulcanisats comprenant une charge inorganique à titre de charge renforçante, telle que de la silice, un très bon, voire le meilleur, compromis en terme de sécurité au grillage, de facilité de
5 mise en oeuvre et de pouvoir renforçant.

L'utilisation combinée de silice précipitée, en particulier hautement dispersible et d'un silane (ou composé organosilique fonctionnalisé) polysulfuré dans une composition d'élastomère(s) modifié(s) a permis le développement du
10 « pneu vert » pour les véhicules tourisme (véhicules légers). Cette combinaison a permis d'atteindre une performance de résistance à l'usure comparable à celle des mélanges d'élastomères renforcés par de noir de carbone, tout en améliorant de manière significative la résistance au roulement (d'où une baisse de la consommation de carburant), et l'adhérence sur sol humide.

15 Il serait donc intéressant de pouvoir également utiliser une charge inorganique comme de la silice dans les pneus pour poids lourds, pneus qui sont obtenus à partir de compositions à base d'élastomère(s) isoprénique(s), principalement le caoutchouc naturel.

Cependant la même combinaison silice / silane polysulfuré appliquée à un
20 élastomère isoprénique comme le caoutchouc naturel n'a pas permis d'obtenir un niveau de renforcement (qui peut être illustré par une courbe contrainte – allongement en traction uniaxiale) suffisant par rapport à ce qui est obtenu lorsque l'on emploie du noir de carbone comme charge, ce renforcement en retrait conduisant à une médiocre résistance à l'usure.

25

Le but de la présente invention est de proposer notamment l'association pour les compositions d'élastomère(s) comprenant un élastomère diénique, tel que le caoutchouc naturel, d'un agent de couplage particulier avec une charge inorganique renforçante particulière, cette combinaison consistant en une
30 alternative à l'utilisation d'agents de couplage connus avec des charges inorganiques renforçantes connues, cette combinaison procurant de plus, auxdites compositions d'élastomère(s), un compromis de propriétés très

satisfaisant, notamment au niveau de leurs propriétés rhéologiques, mécaniques et/ou dynamiques, notamment hystérétiques. De manière avantageuse, elle permet une amélioration de la résistance à l'usure et du compromis hystérèse/renforcement. En outre, les compositions d'élastomère(s) obtenues
5 présentent préférentiellement une très bonne adhésion à la fois à la charge inorganique renforçante employée et aux substrats auxquels elles sont ensuite appliquées.

L'invention concerne dans son premier objet l'utilisation dans une
10 composition d'élastomère(s), comprenant au moins un élastomère isoprénique :
- d'une silice précipitée contenant de l'aluminium, comme charge inorganique renforçante, la teneur en aluminium de ladite silice précipitée étant supérieure à 0,5 % en poids, avec
- du 3-acryloxy-propyltriéthoxysilane (ou γ -acryloxy-propyltriéthoxysilane), comme
15 agent de couplage charge inorganique - élastomère.

Ladite silice précipitée utilisée possède généralement une teneur en aluminium d'au plus 7,0 % en poids, de préférence d'au plus 5,0 % en poids, en particulier d'au plus 3,5 % en poids, par exemple d'au plus 3,0 % en poids.

20 De préférence, sa teneur en aluminium est comprise entre 0,75 et 4,0 % en poids, de manière encore plus préférée entre 0,8 et 3,5 % en poids, en particulier entre 0,9 et 3,2 % en poids, notamment entre 0,9 et 2,5 % en poids ou entre 1,0 et 3,1 % en poids. Elle est par exemple comprise entre 1,0 et 3,0 % en poids, voire entre 1,0 et 2,0 % en poids.

25 La quantité d'aluminium peut être mesurée par toute méthode convenable, par exemple par ICP-AES (« Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy ») après mise en solution dans l'eau en présence d'acide fluorhydrique.

L'aluminium se situe, en général, essentiellement à la surface de la silice
30 précipitée.

Même si l'aluminium peut être présent à la fois sous forme tétraédrique, sous forme octaédrique et sous forme pentaédrique, en particulier sous forme

tétraédrique et sous forme octaédrique, dans la silice précipitée utilisée dans l'invention, il se trouve de préférence essentiellement sous forme tétraédrique (plus de 50 %, en particulier au moins 90 %, notamment au moins 95 %, en nombre, des espèces aluminium sont alors sous forme tétraédrique) ; les liaisons sont alors plutôt essentiellement du type SiOAl.

Ladite silice précipitée contenant de l'aluminium employée dans l'invention est de manière avantageuse hautement dispersible, c'est-à-dire qu'en particulier elle présente une aptitude à la désagglomération et à la dispersion dans une matrice polymérique très importante, notamment observable par microscopie électronique ou optique, sur coupes fines.

De préférence, la silice précipitée utilisée selon l'invention possède une surface spécifique CTAB comprise entre 70 et 240 m²/g.

Celle-ci peut être comprise entre 70 et 100 m²/g, par exemple entre 75 et 95 m²/g.

Cependant, de manière très préférée, sa surface spécifique CTAB est comprise entre 100 et 240 m²/g, en particulier entre 140 et 200 m²/g.

De même, de préférence, la silice précipitée utilisée selon l'invention possède une surface spécifique BET comprise entre 70 et 240 m²/g.

Celle-ci peut être comprise entre 70 et 100 m²/g, par exemple entre 75 et 95 m²/g.

Cependant, de manière très préférée, sa surface spécifique BET est comprise entre 100 et 240 m²/g, en particulier entre 140 et 200 m²/g.

La surface spécifique CTAB est la surface externe, pouvant être déterminée selon la méthode NF T 45007 (novembre 1987). La surface spécifique BET peut être mesurée selon la méthode de BRUNAUER - EMMETT - TELLER décrite dans "The Journal of the American Chemical Society", vol. 60, page 309 (1938) et correspondant à la norme NF T 45007 (novembre 1987).

L'aptitude à la dispersion (et à la désagglomération) de la silice précipitée mise en œuvre selon l'invention peut être appréciée au moyen du test suivant, par une mesure granulométrique (par diffraction laser) effectuée sur une

suspension de silice préalablement désagglomérée par ultra-sonification (rupture des objets de 0,1 à quelques dizaines de microns). La désagglomération sous ultra-sons est effectuée à l'aide d'un sonificateur VIBRACELL BIOBLOCK (750 W), équipé d'une sonde de diamètre 19 mm. La mesure granulométrique est effectuée par diffraction laser sur un granulomètre SYMPATEC, en mettant en œuvre la théorie de Fraunhofer.

On pèse dans un pilulier (hauteur : 6 cm et diamètre : 4 cm) 2 grammes de silice et l'on complète à 50 grammes par ajout d'eau permutée : on réalise ainsi une suspension aqueuse à 4 % de silice qui est homogénéisée pendant 2 minutes par agitation magnétique. On procède ensuite à la désagglomération sous ultra-sons comme suit : la sonde étant immergée sur une longueur de 4 cm, on la met en action pendant 5 minutes et 30 secondes à 80 % de sa puissance nominale (amplitude). On réalise ensuite la mesure granulométrique en introduisant dans la cuve du granulomètre un volume V (exprimé en ml) de la suspension homogénéisée nécessaire pour obtenir une densité optique de l'ordre de 20.

La valeur du diamètre médian \varnothing_{50} que l'on obtient selon ce test est d'autant plus faible que la silice présente une aptitude à la désagglomération élevée.

Un facteur de désagglomération F_D est donné par l'équation :

$$F_D = 10 \times V / \text{densité optique de la suspension mesurée par le granulomètre}$$
(cette densité optique est de l'ordre de 20).

Ce facteur de désagglomération F_D est indicatif du taux de particules de taille inférieure à 0,1 μm qui ne sont pas détectées par le granulomètre. Ce facteur est d'autant plus élevé que la silice présente une aptitude à la désagglomération élevée.

En général, la silice précipitée contenant de l'aluminium mise en œuvre selon l'invention possède un diamètre médian \varnothing_{50} , après désagglomération aux ultra-sons, inférieur à 5 μm , en particulier inférieur à 4 μm , notamment inférieur à 3,5 μm , par exemple inférieur à 3 μm .

Elle présente habituellement un facteur de désagglomération aux ultra-sons F_D supérieur à 4,5 ml, en particulier supérieur à 5,5 ml, notamment supérieur à 9 ml, par exemple supérieur à 10 ml.

La prise d'huile DOP de la silice précipitée contenant de l'aluminium employée selon l'invention peut être inférieure à 300 ml/100g, par exemple comprise entre 200 et 295 ml/100g. La prise d'huile DOP peut être déterminée
5 selon la norme ISO 787/5 en mettant en œuvre le dioctylphtalate.

Un des paramètres de la silice précipitée mise en œuvre dans l'invention peut résider dans la distribution, ou répartition, de son volume poreux, et notamment dans la distribution du volume poreux qui est généré par les pores de
10 diamètres inférieurs ou égaux à 400 Å. Ce dernier volume correspond au volume poreux utile des charges employées dans le renforcement des élastomères.

Si cette silice précipitée peut posséder, selon une première variante, une distribution poreuse (et cela peut être illustré par l'analyse des porogrammes) telle que le volume poreux généré par les pores dont le diamètre est compris
15 entre 175 et 275 Å (V2) représente moins de 50 % du volume poreux généré par les pores de diamètres inférieurs ou égaux à 400 Å (V1), il peut être également intéressant d'employer, selon une seconde variante, une silice précipitée possédant une distribution poreuse telle que le volume poreux généré par les pores dont le diamètre est compris entre 175 et 275 Å (V2) représente au moins
20 50 % (par exemple entre 50 et 60 %) du volume poreux généré par les pores de diamètres inférieurs ou égaux à 400 Å (V1).

Les volumes poreux et diamètres de pores sont mesurés par porosimétrie au mercure (Hg), à l'aide d'un porosimètre MICROMERITICS Autopore 9520, et sont calculés par la relation de WASHBURN avec un angle de contact θ égal
25 à 130° et une tension superficielle γ égale à 484 Dynes/cm (norme DIN 66133).

Le pH de la silice précipitée utilisée selon l'invention est généralement compris entre 6,3 et 8,0, par exemple entre 6,3 et 7,6.

30 Le pH est mesuré selon la méthode suivante dérivant de la norme ISO 787/9 (pH d'une suspension à 5 % dans l'eau) :

Appareillage :

- pHmètre étalonné (précision de lecture au 1/100e)
 - électrode de verre combinée
 - bécher de 200 mL
 - éprouvette de 100 mL
- 5 - balance de précision à 0,01 gramme près.

Mode opératoire :

5 grammes de silice sont pesés à 0,01 gramme près dans le bécher de
10 200 mL. 95 mL d'eau mesurés à partir de l'éprouvette graduée sont ensuite
ajoutés à la poudre de silice. La suspension ainsi obtenue est agitée
énergiquement (agitation magnétique) pendant 10 minutes. La mesure du pH est
alors effectuée.

15 L'état physique dans lequel se présente la silice précipitée à utiliser selon
l'invention peut être quelconque, c'est-à-dire qu'elle peut se présenter par
exemple sous forme de microperles (billes sensiblement sphériques), de poudre
ou de granulés.

Elle peut ainsi se présenter sous forme de billes sensiblement sphériques
20 de taille moyenne d'au moins 80 μm , de préférence d'au moins 150 μm , en
particulier comprise entre 150 et 270 μm ; cette taille moyenne est déterminée
selon la norme NF X 11507 (décembre 1970) par tamisage à sec et
détermination du diamètre correspondant à un refus cumulé de 50 %.

Elle peut se présenter sous forme de poudre de taille moyenne d'au moins
25 3 μm , en particulier d'au moins 10 μm , de préférence d'au moins 15 μm .

Elle peut se présenter sous forme de granulés (en général de forme
sensiblement parallélépipédique) de taille d'au moins 1 mm, par exemple
comprise entre 1 et 10 mm, notamment selon l'axe de leur plus grande dimension
(longueur).

Selon une variante particulière non-limitative, la silice précipitée, ayant une teneur en aluminium supérieure à 0,5 % en poids, utilisée selon l'invention peut présenter :

- une surface spécifique CTAB comprise entre 140 et 200 m²/g,
- 5 - une surface spécifique BET comprise entre 140 et 200 m²/g,
- éventuellement, une prise d'huile DOP inférieure à 300 ml/100g,
- un diamètre médian \varnothing_{50} , après désagglomération aux ultra-sons, inférieur à 3 μm , et
- un facteur de désagglomération aux ultra-sons F_D supérieur à 10 ml.

10 Dans cette variante particulière, la silice précipitée peut par exemple présenter une distribution poreuse telle que le volume poreux généré par les pores dont le diamètre est compris entre 175 et 275 Å (V2) représente au moins 50 %, par exemple entre 50 et 60 %, du volume poreux généré par les pores de diamètres inférieurs ou égaux à 400 Å (V1).

15 Selon une autre variante particulière non-limitative, la silice précipitée, ayant une teneur en aluminium supérieure à 0,5 % en poids, utilisée selon l'invention peut présenter :

- une surface spécifique CTAB comprise entre 140 et 200 m²/g,
- éventuellement, une prise d'huile DOP inférieure à 300 ml/100g,
- 20 - une distribution poreuse telle que le volume poreux constitué par les pores dont le diamètre est compris entre 175 et 275 Å (V2) représente moins de 50 % du volume poreux constitué par les pores de diamètres inférieurs ou égaux à 400 Å (V1), et
- un diamètre médian \varnothing_{50} , après désagglomération aux ultra-sons, inférieur
- 25 à 5 μm .

Selon une autre variante particulière non-limitative, la silice précipitée, ayant une teneur en aluminium supérieure à 0,5 % en poids, utilisée selon l'invention peut présenter :

- une surface spécifique CTAB comprise entre 140 et 200 m²/g,
- 30 - éventuellement, une prise d'huile DOP inférieure à 300 ml/100g,
- une distribution poreuse telle que le volume poreux constitué par les pores dont le diamètre est compris entre 175 et 275 Å (V2) représente au moins 50 %,

par exemple entre 50 et 60 %, du volume poreux constitué par les pores de diamètres inférieurs ou égaux à 400 Å (V1), et

- un diamètre médian \varnothing_{50} , après désagglomération aux ultra-sons, inférieur à 5 µm.

5 La silice précipitée mise en œuvre dans le cadre de l'invention peut être préparée par exemple par un procédé tel que décrit dans les demandes de brevet EP-A-0762992, EP-A-0762993, EP-A-0983966, EP-A-1355856.

De préférence, la silice précipitée employée dans l'invention peut être obtenue par un procédé de préparation comprenant la réaction de précipitation
10 entre un silicate et un agent acidifiant ce par quoi l'on obtient une suspension de silice précipitée, puis la séparation et le séchage de cette suspension, dans lequel :

- on réalise la réaction de précipitation de la manière suivante :

(i) on forme un pied de cuve initial comportant un silicate et un électrolyte,
15 la concentration en silicate (exprimée en SiO₂) dans ledit pied de cuve initial étant inférieure à 100 g/L et la concentration en électrolyte dans ledit pied de cuve initial étant inférieure à 17 g/L,

(ii) on ajoute l'agent acidifiant audit pied de cuve jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel d'au moins 7,

20 (iii) on ajoute au milieu réactionnel simultanément de l'agent acidifiant et un silicate,

- on sèche une suspension présentant un taux de matière sèche d'au plus 24 % en poids,

ledit procédé comprenant une des trois opérations (a), (b) ou (c) suivantes :

25 (a) on ajoute, après l'étape (iii), au milieu réactionnel au moins un composé A de l'aluminium et, ensuite ou simultanément, un agent basique,

(b) on ajoute, après l'étape (iii) ou à la place de l'étape (iii), au milieu réactionnel simultanément un silicate et au moins un composé A de l'aluminium,

30 (c) l'étape (iii) est réalisée en ajoutant simultanément au milieu réactionnel de l'agent acidifiant, un silicate et au moins un composé B de l'aluminium.

Il est à noter, d'une manière générale, que ce procédé de préparation est un procédé de synthèse de silice de précipitation, c'est-à-dire que l'on fait agir, dans des conditions particulières, un agent acidifiant avec un silicate.

Le choix de l'agent acidifiant et du silicate se fait d'une manière bien connue
5 en soi.

On utilise généralement comme agent acidifiant un acide minéral fort tel que l'acide sulfurique, l'acide nitrique ou l'acide chlorhydrique, ou un acide organique tel que l'acide acétique, l'acide formique ou l'acide carbonique.

L'agent acidifiant peut être dilué ou concentré ; sa normalité peut être
10 comprise entre 0,4 et 36 N, par exemple entre 0,6 et 1,5 N.

En particulier, dans le cas où l'agent acidifiant est l'acide sulfurique, sa concentration peut être comprise entre 40 et 180 g/L, par exemple entre 60 et 130 g/L.

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

Le silicate peut présenter une concentration (exprimée en SiO_2) comprise entre 40 et 330 g/L, par exemple entre 60 et 300 g/L.

De manière générale, on emploie, comme agent acidifiant, l'acide
20 sulfurique, et, comme silicate, le silicate de sodium.

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 2,5 et 4, par exemple entre 3,1 et 3,8.

La réaction du silicate avec l'agent acidifiant se fait d'une manière
25 spécifique selon les étapes suivantes.

On forme tout d'abord un pied de cuve qui comprend du silicate ainsi qu'un électrolyte (étape (i)). La quantité de silicate présente dans le pied de cuve initial ne représente avantageusement qu'une partie de la quantité totale de silicate engagée dans la réaction.

Le terme électrolyte s'entend ici dans son acceptation normale, c'est-à-dire
30 qu'il signifie toute substance ionique ou moléculaire qui, lorsqu'elle est en solution, se décompose ou se dissocie pour former des ions ou des particules

chargées. On peut citer comme électrolyte un sel du groupe des sels des métaux alcalins et alcalino-terreux, notamment le sel du métal de silicate de départ et de l'agent acidifiant, par exemple le chlorure de sodium dans le cas de la réaction d'un silicate de sodium avec l'acide chlorhydrique ou, de préférence, le sulfate de sodium dans le cas de la réaction d'un silicate de sodium avec l'acide sulfurique.

La concentration en électrolyte dans le pied de cuve initial est (supérieure à 0 g/L et) inférieure à 17 g/L, par exemple inférieure à 14 g/L.

La concentration en silicate (exprimée en SiO_2) dans le pied de cuve initial est (supérieure à 0 g/L et) inférieure à 100 g/L ; de préférence, cette concentration est inférieure à 90 g/L, notamment inférieure à 85 g/L.

La deuxième étape consiste à ajouter l'agent acidifiant dans le pied de cuve de composition décrite plus haut (étape (ii)).

Cette addition qui entraîne une baisse corrélative du pH du milieu réactionnel se fait jusqu'à ce qu'on atteigne une valeur du pH d'au moins 7, généralement comprise entre 7 et 8.

Une fois qu'est atteinte la valeur souhaitée de pH, on procède alors à une addition simultanée (étape (iii)) d'agent acidifiant et de silicate.

Cette addition simultanée est généralement réalisée de manière telle que la valeur du pH du milieu réactionnel soit constamment égale (à +/- 0,1 près) à celle atteinte à l'issue de l'étape (ii).

Ce procédé de préparation comprend une des trois opérations (a), (b) ou (c) mentionnées précédemment, c'est-à-dire :

(a) on ajoute, après l'étape (iii), au milieu réactionnel au moins un composé A de l'aluminium et, ensuite ou simultanément, un agent basique, la séparation, mise en œuvre dans le procédé, comportant de préférence une filtration et un délitage du gâteau issu de cette filtration, ledit délitage étant alors de préférence effectué en présence d'au moins un composé B de l'aluminium,

(b) on ajoute, après l'étape (iii) ou à la place de l'étape (iii), au milieu réactionnel simultanément un silicate et au moins un composé A de l'aluminium, la séparation, mise en œuvre dans le procédé, comportant de préférence une filtration et un délitage du gâteau issu de cette filtration, le délitage étant alors de préférence effectué en présence d'au moins un composé B de l'aluminium, ou

(c) lors de l'étape (iii), on ajoute au milieu réactionnel simultanément de l'agent acidifiant, un silicate et au moins un composé B de l'aluminium, la séparation, mise en œuvre dans le procédé, comportant de préférence une filtration et un délitage du gâteau issu de cette filtration, le délitage étant alors éventuellement effectué en présence d'au moins un composé B de l'aluminium.

Dans une première variante de ce procédé de préparation (c'est-à-dire lorsque celui-ci comprend l'opération (a)), on effectue avantageusement, après avoir réalisé la précipitation selon les étapes (i), (ii) et (iii) décrites précédemment, les étapes suivantes :

(iv) on ajoute au milieu réactionnel (c'est-à-dire à la suspension ou bouillie réactionnelle obtenue) au moins un composé A de l'aluminium,

(v) on ajoute au milieu réactionnel un agent basique, de préférence jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 6,5 et 10, en particulier entre 7,2 et 8,6, puis

(vi) on ajoute au milieu réactionnel de l'agent acidifiant, de préférence jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 3 et 5, en particulier entre 3,4 et 4,5.

L'étape (v) peut être réalisée simultanément ou, de préférence, après l'étape (iv).

On peut effectuer, après l'addition simultanée de l'étape (iii), un mûrissement du milieu réactionnel, ce mûrissement pouvant par exemple durer de 1 à 60 minutes, en particulier de 3 à 30 minutes.

Dans cette première variante, il peut être souhaitable, entre l'étape (iii) et l'étape (iv), et notamment avant ledit mûrissement éventuel, d'ajouter au milieu réactionnel une quantité supplémentaire d'agent acidifiant. Cette addition se fait généralement jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 3 et 6,5, en particulier entre 4 et 6.

L'agent acidifiant utilisé lors de cette addition est généralement identique à celui employé lors des étapes (ii), (iii) et (vi) de la première variante du procédé.

Un mûrissement du milieu réactionnel est habituellement effectué entre l'étape (v) et l'étape (vi), par exemple pendant 2 à 60 minutes, en particulier pendant 5 à 45 minutes.

De même, un mûrissement du milieu réactionnel est le plus souvent effectué après l'étape (vi), par exemple pendant 2 à 60 minutes, en particulier pendant 5 à 30 minutes.

L'agent basique utilisé lors de l'étape (v) peut être une solution
5 d'ammoniaque ou, de préférence, une solution d'hydroxyde de sodium (ou soude).

Dans une deuxième variante dudit procédé (c'est-à-dire lorsque celui-ci comprend l'opération (b)), on effectue, après les étapes (i), (ii) et (iii) décrites précédemment ou à la place de l'étape (iii) décrite précédemment, une étape (iv)
10 qui consiste à ajouter au milieu réactionnel simultanément un silicate et au moins un composé A de l'aluminium.

Seulement dans le cas où le composé A de l'aluminium est suffisamment acide (par exemple cela peut être le cas lorsque ce composé A est un sulfate d'aluminium), il est en effet possible (mais pas obligatoire) de substituer
15 l'étape (iii) par l'étape (iv), ce qui signifie en fait que l'étape (iii) et l'étape (iv) ne forment alors plus qu'une seule étape, le composé A de l'aluminium jouant alors le rôle d'agent acidifiant.

L'addition simultanée de l'étape (iv) est généralement réalisée de manière telle que la valeur du pH du milieu réactionnel soit constamment égale (à +/- 0,1
20 près) à celle atteinte à l'issue de l'étape (iii) ou de l'étape (ii).

On peut effectuer, après l'addition simultanée de l'étape (iv), un mûrissement du milieu réactionnel, ce mûrissement pouvant par exemple durer de 2 à 60 minutes, en particulier de 5 à 30 minutes.

Dans cette deuxième variante, il peut être souhaitable, après l'étape (iv), et
25 notamment après ce mûrissement éventuel, d'ajouter au milieu réactionnel une quantité supplémentaire d'agent acidifiant. Cette addition se fait généralement jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 3 et 6,5, en particulier entre 4 et 6.

L'agent acidifiant utilisé lors de cette addition est généralement identique à
30 celui employé lors de l'étape (ii) de la deuxième variante du procédé.

Un mûrissement du milieu réactionnel est habituellement effectué après cette addition d'agent acidifiant, par exemple pendant 1 à 60 minutes, en particulier pendant 3 à 30 minutes.

Le composé A de l'aluminium employé dans le procédé de préparation (en particulier dans les deux premières variantes mentionnées) est en général un sel
5 organique ou inorganique de l'aluminium.

A titre d'exemples de sel organique, on peut citer notamment les sels d'acides carboxyliques ou polycarboxyliques, comme les sels d'acide acétique, citrique, tartrique ou oxalique.

10 A titre d'exemples de sel inorganique, on peut citer notamment les halogénures et les oxyhalogénures (comme les chlorures, les oxychlorures), les nitrates, les phosphates, les sulfates et les oxysulfates.

Dans la pratique, le composé A de l'aluminium peut être utilisé sous la forme d'une solution, en général aqueuse.

15 De préférence, on emploie à titre de composé A de l'aluminium un sulfate d'aluminium.

Dans une troisième variante de ce procédé de préparation (c'est-à-dire lorsque celui-ci comprend l'opération (c)), on effectue avantageusement, après avoir réalisé les étapes (i) et (ii) décrites précédemment, une étape (iii) qui
20 consiste à ajouter au milieu réactionnel simultanément de l'agent acidifiant, un silicate et au moins un composé B de l'aluminium.

Cette addition simultanée est généralement réalisée de manière telle que la valeur du pH du milieu réactionnel soit constamment égale (à +/- 0,1 près) à celle atteinte à l'issue de l'étape (ii).

25 Dans cette troisième variante, il peut être souhaitable, après l'étape (iii), d'ajouter au milieu réactionnel une quantité supplémentaire d'agent acidifiant. Cette addition se fait généralement jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 3 et 6,9, en particulier entre 4 et 6,6.

30 L'agent acidifiant utilisé lors de cette addition est généralement identique à celui employé lors des étapes (ii) et (iii).

Un mûrissement du milieu réactionnel est habituellement effectué après cette addition d'agent acidifiant, par exemple pendant 1 à 60 minutes, en particulier pendant 3 à 30 minutes.

Le composé B de l'aluminium employé dans la troisième variante est, en général, un aluminate de métal alcalin, notamment de potassium ou, de manière préférée, de sodium.

La température du milieu réactionnel est généralement comprise entre 70 et 98 °C.

Selon une variante, la réaction est effectuée à une température constante comprise entre 75 et 96 °C.

Selon une autre variante (préférée), la température de fin de réaction est plus élevée que la température de début de réaction : ainsi, on maintient la température au début de la réaction de préférence entre 70 et 96 °C, puis on augmente la température en quelques minutes, de préférence jusqu'à une valeur comprise entre 80 et 98 °C, valeur à laquelle elle est maintenue jusqu'à la fin de la réaction ; les opérations (a) ou (b) sont ainsi habituellement effectuées à cette valeur constante de température.

On obtient, à l'issue des étapes qui viennent d'être décrites, une bouillie de silice qui est ensuite séparée (séparation liquide-solide).

En général, cette séparation comporte une filtration (suivie d'un lavage si nécessaire) et un délitage, ledit délitage pouvant être alors (de préférence dans le cas des deux premières variantes mentionnées, éventuellement dans le cas de la troisième variante) effectué en présence d'au moins un composé B de l'aluminium et, éventuellement, en présence d'un agent acidifiant tel que décrit précédemment (dans ce dernier cas, le composé B de l'aluminium et l'agent acidifiant sont avantageusement ajoutés de manière simultanée).

L'opération de délitage, qui peut être réalisée mécaniquement, par exemple par passage du gâteau de filtration dans un broyeur de type colloïdal ou à billes, permet notamment d'abaisser la viscosité de la suspension à sécher (en particulier à atomiser) ultérieurement.

Le composé B de l'aluminium est habituellement différent du composé A de l'aluminium mentionné précédemment et consiste, en général, en un aluminat de métal alcalin, notamment de potassium ou, de manière préférée, de sodium.

Les quantités de composés A et B de l'aluminium utilisées dans ce procédé de préparation sont telles que la silice précipitée obtenue possède plus de 0,5 % en poids d'aluminium, et en particulier une quantité préférée d'aluminium telle que mentionnée plus haut.

La séparation mise en œuvre dans ce procédé comprend habituellement une filtration (avec un lavage si nécessaire) effectuée au moyen de toute méthode convenable, par exemple au moyen d'un filtre à bande, d'un filtre sous vide ou, de préférence, d'un filtre presse.

La suspension de silice précipitée ainsi récupérée (gâteau de filtration) est ensuite séchée.

Dans ce procédé de préparation, cette suspension doit présenter immédiatement avant son séchage un taux de matière sèche d'au plus 24 % en poids, de préférence d'au plus 22 % en poids.

Ce séchage peut se faire selon tout moyen connu en soi.

De préférence, le séchage se fait par atomisation. A cet effet, on peut utiliser tout type d'atomiseur convenable, notamment un atomiseur à turbines, à buses, à pression liquide ou à deux fluides. En général, lorsque la filtration est effectuée à l'aide d'un filtre presse, on utilise un atomiseur à buses, et, lorsque la filtration est effectuée à l'aide d'un filtre sous-vide, on utilise un atomiseur à turbines.

Lorsque le séchage est effectué à l'aide d'un atomiseur à buses, la silice précipitée susceptible d'être alors obtenue se présente habituellement sous forme de billes sensiblement sphériques.

A l'issue de ce séchage, on peut éventuellement procéder à une étape de broyage sur le produit récupéré ; la silice précipitée susceptible d'être alors obtenue se présente généralement sous forme d'une poudre.

Lorsque le séchage est effectué à l'aide d'un atomiseur à turbines, la silice précipitée susceptible d'être alors obtenue peut se présenter sous la forme d'une poudre.

Enfin, le produit séché (notamment par un atomiseur à turbines) ou broyé tel qu'indiqué précédemment peut éventuellement être soumis à une étape d'agglomération, qui consiste par exemple en une compression directe, une granulation voie humide (c'est-à-dire avec utilisation d'un liant tel que eau, suspension de silice ...), une extrusion ou, de préférence, un compactage à sec. Lorsque l'on met en œuvre cette dernière technique, il peut s'avérer opportun, avant de procéder au compactage, de désaérer (opération appelée également pré-densification ou dégazage) les produits pulvérulents de manière à éliminer l'air inclus dans ceux-ci et assurer un compactage plus régulier.

La silice précipitée susceptible d'être alors obtenue par cette étape d'agglomération se présente généralement sous la forme de granulés.

Le 3-acryloxy-propyltriéthoxysilane (ou γ -acryloxy-propyltriéthoxysilane), employé dans l'invention comme agent de couplage charge inorganique - élastomère, peut être préparé par un procédé tel que décrit dans US-A-3179612, à partir de l'acrylate d'allyle et du triéthoxysilane.

La silice précipitée contenant de l'aluminium utilisée selon la présente invention comme charge inorganique renforçante et le 3-acryloxy-propyltriéthoxysilane utilisé selon la présente invention comme agent de couplage charge inorganique renforçante - élastomère peuvent être mélangés ensemble préalablement à leur utilisation. Une première variante consiste en ce que le 3-acryloxy-propyltriéthoxysilane ne soit pas greffé sur ladite silice précipitée ; une seconde variante consiste en ce que le 3-acryloxy-propyltriéthoxysilane soit greffé sur ladite silice précipitée qui se retrouvera ainsi « pré-couplée » avant son mélange avec la composition d'élastomère(s).

Il est possible d'employer tout ou partie du 3-acryloxy-propyltriéthoxysilane utilisé selon l'invention à titre d'agent de couplage sous forme supportée (la mise sur support étant réalisée préalablement à son utilisation) sur un solide compatible avec sa structure chimique, ce support solide pouvant être par

exemple du noir de carbone ou, de préférence, de la silice précipitée contenant de l'aluminium utilisée selon la présente invention.

Les compositions d'élastomère(s) dans lesquelles est employé selon
5 l'invention le 3-acryloxy-propyltriéthoxysilane peuvent contenir au moins un agent de recouvrement de la silice précipitée utilisée à titre de charge renforçante. Cet agent de recouvrement est susceptible, de manière connue, d'améliorer la faculté de mise en œuvre des compositions d'élastomère(s) à l'état cru.

Un tel agent de recouvrement peut consister par exemple en un
10 alkylalkoxysilane (en particulier un alkyltriéthoxysilane), un polyol, un polyéther (notamment un polyéthylèneglycol), un polyétheramine, une amine primaire, secondaire ou tertiaire (en particulier une trialkanol-amine), un polydiméthylsiloxane α,ω -dihydroxylé ou un polydiméthylsiloxane α,ω -diaminé.

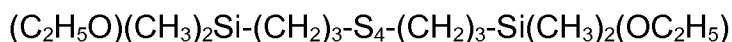
Cet agent de recouvrement peut éventuellement être mélangé avec ladite
15 silice précipitée et le 3-acryloxy-propyltriéthoxysilane préalablement à leur utilisation.

Les compositions d'élastomère(s) dans lesquelles sont utilisés selon
l'invention le 3-acryloxy-propyltriéthoxysilane et la silice précipitée décrits ci-
20 dessus peuvent éventuellement comprendre au moins un autre agent de couplage charge inorganique - élastomère, en particulier un silane sulfuré ou polysulfuré.

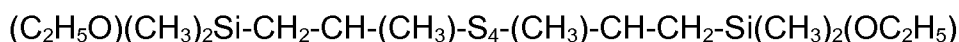
On peut citer comme exemples d'un tel agent de couplage :

- le disulfure de bis-triéthoxysilylpropyle (en abrégé TESP) de formule :
25 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
- le tétrasulfure de bis-triéthoxysilylpropyle (en abrégé TESPT) de formule :
 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_4-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
- le tétrasulfure de bis- monohydroxydiméthylsilylpropyle de formule :
 $(\text{HO})(\text{CH}_3)_2\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_4-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OH})$
- 30 - le disulfure de bis-monoéthoxydiméthylsilylpropyle (en abrégé MESP) de formule :
 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{CH}_3)_2\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$

- le tétrasulfure de bis-monoéthoxydiméthylsilylpropyle (en abrégé MESPT) de formule :



- le tétrasulfure de bis-monoéthoxydiméthylsilylisopropyle (en abrégé MESiPrT)
5 de formule :



Cependant, de manière préférée, lesdites compositions d'élastomère(s) ne contiennent pas d'autre agent de couplage charge inorganique - élastomère que le 3-acryloxy-propyltriéthoxysilane.

10

L'utilisation selon l'invention peut éventuellement être réalisée en présence d'un initiateur de radicaux libres (par exemple de 0,02 à 5 %, notamment de 0,05 à 0,5 %, en poids par rapport à la quantité en poids d'élastomère(s)), c'est-à-dire d'un composé (notamment organique) susceptible, notamment suite à une
15 activation énergétique, de générer des radicaux libres *in situ*, dans son milieu environnant, en l'occurrence dans l'(les) élastomère(s). L'initiateur de radicaux libres est alors ici un initiateur du type à amorçage thermique, c'est-à-dire que l'apport d'énergie, pour la création de radicaux libres, se fait sous forme thermique. Sa température de décomposition doit généralement être inférieure à
20 180 °C, en particulier inférieure à 160 °C.

Il est par exemple choisi dans le groupe constitué par les peroxydes organiques, les hydroperoxydes organiques, les composés azido, les composés bis(azo), les peracides, les peresters ou un mélange d'au moins deux de ces composés. C'est en particulier un peroxyde organique, par exemple le peroxyde
25 de benzoyle, le peroxyde d'acétyle, le peroxyde de lauryle, le peroxyde de 1,1 bis(t-butyl)-3,3,5-triméthylcyclohexane, le peroxyde étant éventuellement mis sur un support solide, tel que le carbonate de calcium.

Cependant, de manière préférée, l'invention est mise en œuvre en l'absence de tout initiateur de radicaux libres.

30

La composition d'élastomère(s) employée dans l'invention peut, de manière avantageuse, ne pas comprendre d'autres élastomères que l'(les) élastomère(s) isoprénique(s) qu'elle contient.

Elle peut éventuellement (variante non préférée) comprendre au moins un élastomère autre qu'isoprénique. En particulier, elle peut éventuellement comprendre au moins un élastomère isoprénique (par exemple du caoutchouc naturel) et au moins un élastomère diénique autre qu'isoprénique, la quantité d'élastomère(s) isoprénique(s) par rapport à la quantité totale d'élastomère(s) étant alors, de préférence, supérieure à 50 % (en général inférieure à 99,5 %, et par exemple comprise entre 70 et 99 %) en poids.

La composition d'élastomère(s) mise en œuvre selon l'invention comprend généralement au moins un élastomère isoprénique (naturel ou synthétique) choisi parmi :

(1) les polyisoprènes de synthèse obtenus par homopolymérisation de l'isoprène ou méthyl-2 butadiène-1,3 ;

(2) les polyisoprènes de synthèse obtenus par copolymérisation de l'isoprène avec un ou plusieurs monomères insaturés éthyléniquement choisis parmi :

(2.1) les monomères diènes conjuguées, autres que l'isoprène, ayant de 4 à 22 atomes de carbone, tels que par exemple le butadiène-1,3, le diméthyl-2,3 butadiène-1,3, le chloro-2 butadiène-1,3 (ou chloroprène), le phényl-1 butadiène-1,3, le pentadiène-1,3, l'hexadiène-2,4 ;

(2.2) les monomères vinyliques aromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone, tels que par exemple le styrène, l'ortho-, méta- ou paraméthylstyrène, le mélange commercial "vinyl-toluène", le paratertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène ;

(2.3) les monomères nitriles vinyliques ayant de 3 à 12 atomes de carbone, tels que par exemple l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile ;

(2.4) les monomères esters acryliques dérivés de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique avec des alcanols ayant de 1 à 12 atomes de carbone, tels que par exemple l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle,

l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle ;

- (2.5) un mélange d'au moins deux des monomères précités (2.1) à (2.4) ;
- 5 les polyisoprènes copolymères contenant entre 20 et 99 % en poids d'unités isopréniques et entre 80 et 1 % en poids d'unités diéniques, vinyles aromatiques, nitriles vinyliques et/ou esters acryliques, et consistant par exemple dans le poly(isoprène-butadiène), le poly(isoprène-styrène) et le poly(isoprène-butadiène-styrène) ;
- 10 (3) le caoutchouc naturel ;
- (4) les copolymères obtenus par copolymérisation d'isobutène et d'isoprène, ainsi que les versions halogénées, en particulier chlorées ou bromées, de ces copolymères ;
- (5) un mélange d'au moins deux des élastomères précités (1) à (4) ;
- 15 (6) un mélange contenant plus de 50 % (de préférence moins de 99,5 %, et par exemple entre 70 et 99 %) en poids d'élastomère précité (1) ou (3) et moins de 50 % (de préférence plus de 0,5 %, et par exemple entre 1 et 30 %) en poids d'un ou plusieurs élastomères diéniques autres qu'isopréniques.

- 20 Par élastomère diénique autre qu'isoprénique, on entend de manière connue en soi notamment : les homopolymères obtenus par polymérisation d'un des monomères diènes conjugués définis ci-dessus au point (2.1), comme par exemple le polybutadiène et le polychloroprène ; les copolymères obtenus par copolymérisation d'au moins deux des diènes conjugués précités (2.1) entre eux
- 25 ou par copolymérisation d'un ou plusieurs des diènes conjugués précités (2.1) avec un ou plusieurs monomères insaturés précités (2.2), (2.3) et/ou (2.4), comme par exemple le poly(butadiène-styrène) et le poly(butadiène-acrylonitrile) ; les copolymères ternaires obtenus par copolymérisation d'éthylène, d'une α -oléfine ayant de 3 à 6 atomes de carbone avec un monomère diène non
- 30 conjugué ayant de 6 à 12 atomes de carbone, comme par exemple les élastomères obtenus à partir d'éthylène, de propylène avec un monomère diène

non conjugué du type précité tel que notamment l'hexadiène-1,4, l'hétylidène-norbornène, le dicyclopentadiène (élastomère EPDM).

A titre préférentiel, la composition d'élastomère(s) comprend au moins un élastomère isoprénique choisi parmi :

- 5 (1) les polyisoprènes de synthèse homopolymères ;
- (2) les polyisoprènes de synthèse copolymères consistant dans le poly(isoprène-butadiène), le poly(isoprène-styrène) et le poly(isoprène-butadiène-styrène) ;
- (3) le caoutchouc naturel ;
- 10 (4) le caoutchouc butyle ;
- (5) un mélange d'au moins deux des élastomères précités (1) à (4) ;
- (6) un mélange contenant plus de 50 % (de préférence moins de 99,5 %, et par exemple entre 70 et 99 %) en poids d'élastomère précité (1) ou (3) et moins de 50 % (de préférence plus de 0,5 %, et par exemple entre 1 et 30 %) en poids
- 15 d'élastomère diénique autre qu'isoprénique consistant dans le polybutadiène, le polychloroprène, le poly(butadiène-styrène), le poly(butadiène-acrylonitrile) ou un terpolymère (éthylène - propylène - diène monomère non conjugué).

A titre plus préférentiel, la composition d'élastomère(s) comprend au moins un élastomère isoprénique choisi parmi : (1) les polyisoprènes de synthèse

- 20 homopolymères ; (3) le caoutchouc naturel ; (5) un mélange des élastomères précités (1) et (3) ; (6) un mélange contenant plus de 50 % (de préférence moins de 99,5 %, et par exemple entre 70 et 99 %) en poids d'élastomère précité (1) ou (3) et moins de 50 % (de préférence plus de 0,5 %, et par exemple entre 1 et 30 %) en poids d'élastomère diénique autre qu'isoprénique consistant dans le
- 25 polybutadiène ou le poly(butadiène-styrène).

Selon une variante très préférée de l'invention, la composition d'élastomère(s) comprend à titre d'élastomère isoprénique au moins du caoutchouc naturel, voire uniquement du caoutchouc naturel.

Selon une variante encore plus préférée, la composition d'élastomère(s)

- 30 comprend à titre d'élastomère(s) uniquement du caoutchouc naturel.

En général, la composition d'élastomère(s) mise en œuvre selon l'invention comprend en outre tout ou partie des autres constituants et additifs auxiliaires habituellement employés dans le domaine des compositions élastomériques.

Ainsi, généralement, elle comprend au moins un composé choisi parmi les agents de vulcanisation (par exemple le soufre ou un composé donneur de soufre (tel qu'un dérivé de thiurame)), les accélérateurs de vulcanisation (par exemple un dérivé de guanidine ou un dérivé de thiazoles), les activateurs de vulcanisation (par exemple l'acide stéarique, le stéarate de zinc et l'oxyde de zinc, qui peut éventuellement être introduit de manière fractionnée au cours de la préparation de la composition), le noir de carbone, les agents protecteurs (notamment les agents antioxydants et/ou les agents antiozonants, tels que par exemple la N-phényl-N'-(diméthyl-1,3 butyl)-p-phénylène-diamine), les agents antireversions (tels que par exemple l'hexaméthylène-1,6-bis(thiosulfate), le 1,3-bis(citraconimidométhyl)benzène), les agents de plastification.

15

L'utilisation conjointe selon l'invention de la silice précipitée contenant de l'aluminium décrite dans l'exposé précédent et du 3-acryloxy-propyltriéthoxysilane peut se faire plus particulièrement dans les semelles de chaussures, les revêtements de sols, les barrières aux gaz, les matériaux ignifugeants, les galets de téléphériques, les joints d'appareils électroménagers, les joints de conduites de liquides ou de gaz, les joints de système de freinage, les tuyaux (flexibles), les gaines (notamment les gaines de câbles), les câbles, les supports de moteur, les bandes de convoyeur, les courroies de transmissions ou, de préférence, les pneumatiques (notamment les bandes de roulement de pneumatiques), de manière avantageuse dans les pneumatiques pour les véhicules poids lourds, en particulier pour les camions.

25

La composition d'élastomère(s) obtenue selon l'utilisation conforme à l'invention contient une quantité efficace de 3-acryloxy-propyltriéthoxysilane.

30

Plus particulièrement, les compositions d'élastomères issues de l'invention peuvent comprendre (parties en poids), pour 100 parties d'élastomère(s) isoprénique(s) :

10 à 200 parties, en particulier 20 à 150 parties, notamment 30 à 110 parties, par exemple 30 à 75 parties, de silice précipitée contenant de l'aluminium telle que décrite ci-dessus et utilisée comme charge inorganique renforçante ;

1 à 20 parties, en particulier 2 à 20 parties, notamment 2 à 12 parties, par exemple 2 à 10 parties, de 3-acryloxy-propyltriéthoxysilane utilisé comme agent de couplage charge inorganique renforçante - élastomère.

De préférence, la quantité utilisée de 3-acryloxy-propyltriéthoxysilane, choisie notamment dans les plages précitées, est déterminée de manière à qu'elle représente en général 1 à 20 %, en particulier 2 à 15 %, par exemple 4 à 12 %, en poids par rapport à la quantité utilisée de la silice précipitée contenant de l'aluminium telle que décrite ci-dessus.

En général, les quantités totales d'agents de couplage + éventuel agent de recouvrement sont identiques à celles mentionnées ci-dessus lorsque l'on emploie, en plus de l'agent de couplage (3-acryloxy-propyltriéthoxysilane) utilisé selon l'invention, un autre agent de couplage (notamment sulfuré ou polysulfuré) et/ou un agent de recouvrement.

La présente invention a pour deuxième objet les compositions d'élastomère(s) décrites ci-dessus, et comprenant donc :

- au moins un élastomère isoprénique,
- au moins une charge inorganique renforçante,
- au moins un agent de couplage charge inorganique - élastomère,
caractérisée en ce que ladite charge inorganique renforçante et ledit agent de couplage charge inorganique - élastomère sont tels que définis précédemment selon le premier objet de l'invention, c'est-à-dire que ladite charge inorganique renforçante est la silice précipitée contenant de l'aluminium telle que décrite dans l'exposé ci-dessus et ledit agent de couplage charge inorganique - élastomère est le 3-acryloxy-propyltriéthoxysilane.

Tout ce qui a été décrit précédemment dans le cadre de l'utilisation selon le premier objet de l'invention s'applique à ces compositions d'élastomère(s).

Les compositions d'élastomère(s) selon l'invention peuvent être préparées selon tout mode opératoire classique en deux phases. Une première phase (dite non-productive) est une phase de travail thermomécanique à haute température. Elle est suivie d'une seconde phase de travail mécanique (dite productive) à des températures généralement inférieures à 110 °C dans laquelle on introduit le système de vulcanisation.

L'invention, prise dans son deuxième objet, concerne les compositions d'élastomère(s) tant à l'état cru (c'est-à-dire avant cuisson) qu'à l'état cuit (c'est-à-dire après réticulation ou vulcanisation).

Les compositions d'élastomère(s) selon l'invention peuvent servir à fabriquer des articles, finis ou semi-finis, comprenant lesdites compositions.

La présente invention a ainsi pour troisième objet des articles comprenant au moins une composition d'élastomère(s) telle que définie ci-dessus, ces articles consistant dans des semelles de chaussures, des revêtements de sols, des barrières aux gaz, des matériaux ignifugeants, des galets de téléphériques, des joints d'appareils électroménagers, des joints de conduites de liquides ou de gaz, des joints de système de freinage, des tuyaux (flexibles), des gaines (notamment des gaines de câbles), des câbles, des supports de moteur, des bandes de convoyeur, des courroies de transmissions, ou, de préférence, des pneumatiques (notamment des bandes de roulement de pneumatiques), avantageusement des pneumatiques pour les véhicules poids lourds, en particulier pour les camions.

25

Enfin, l'invention a pour quatrième objet les compositions (ou kits) comprenant au moins une charge inorganique renforçante pour élastomère et au moins un agent de couplage charge inorganique - élastomère, caractérisées en ce que ladite charge inorganique renforçante et ledit agent de couplage charge inorganique - élastomère sont tels que définis précédemment selon le premier objet de l'invention, c'est-à-dire que ladite charge inorganique renforçante est la silice précipitée contenant de l'aluminium telle que décrite dans

l'exposé ci-dessus et ledit agent de couplage charge inorganique - élastomère est le 3-acryloxy-propyltriéthoxysilane.

Tout ce qui a été mentionné précédemment dans le cadre de l'utilisation selon le premier objet de l'invention ou dans le cadre du deuxième ou du troisième objet de l'invention s'applique à ces compositions (ou kits) et à leurs utilisations.

En particulier, ces compositions peuvent comprendre en outre au moins un agent de recouvrement de ladite silice précipitée utilisée à titre de charge renforçante.

De même, ces compositions trouvent une application particulièrement intéressante dans des compositions d'élastomère(s) comprenant au moins un élastomère isoprénique, notamment dans celles comprenant (par exemple comme unique élastomère) du caoutchouc naturel. Une application préférée réside dans leur utilisation dans les pneumatiques (notamment les bandes de roulement de pneumatiques), de manière avantageuse dans les pneumatiques pour les véhicules poids lourds, en particulier pour les camions.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

20

EXEMPLES

EXEMPLE 1 (comparatif)

25 Dans un réacteur en acier inoxydable muni d'un système d'agitation par hélices et d'un chauffage électrique externe, on introduit :

- 29,335 kg d'eau
- 509 g de Na_2SO_4
- 17,3 kg de silicate de sodium aqueux, présentant un rapport pondéral $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ égal à 3,47 et une densité à 20 °C égale à 1,230.

30

La concentration en silicate (exprimée en SiO_2) dans le pied de cuve initial est alors de 76,5 g/L.

Le mélange est alors porté à une température de 83 °C tout en le maintenant sous agitation. On y introduit ensuite 17470 g d'acide sulfurique dilué de densité à 20 °C égale à 1,050 afin d'obtenir dans le milieu réactionnel une valeur de pH (mesurée à sa température) égale à 8. La température de la réaction est de 83 °C pendant les 20 premières minutes ; elle est ensuite portée

5 réaction est de 83 °C pendant les 20 premières minutes ; elle est ensuite portée de 83 à 92 °C en 30 minutes environ, ce qui correspond à la fin de l'acidification.

On introduit ensuite conjointement dans le milieu réactionnel 4120 g de silicate de sodium aqueux du type décrit ci-avant et 4830 g d'acide sulfurique, également du type décrit ci-avant, cette introduction simultanée d'acide et de silicate étant réalisée de manière telle que le pH du milieu réactionnel, pendant la

10 période d'introduction, soit constamment égal à $8,0 \pm 0,1$. Après introduction de la totalité de ce silicate, on continue à introduire de l'acide dilué pendant 7 minutes de manière à amener le pH du milieu réactionnel à une valeur égale à 5,2. Après cette introduction d'acide, on maintient la bouillie réactionnelle

15 obtenue pendant 5 minutes sous agitation.

La durée totale de la réaction est de 85 minutes.

On obtient ainsi une bouillie ou suspension de silice précipitée qui est ensuite filtrée et lavée au moyen d'un filtre plan.

Le gâteau obtenu est ensuite fluidifié par action mécanique et chimique

20 (ajout simultané d'acide sulfurique et d'une quantité d'aluminate de sodium correspondant à un rapport pondéral Al/SiO₂ de 0,3 %). Après cette opération de délitage, la bouillie résultante, de pH égal à 6,5 et de perte au feu égale à 85,5 % (donc un taux de matière sèche de 14,5 % en poids), est séchée par atomisation.

25 Les caractéristiques de la silice obtenue A1 sous forme de poudre sont alors les suivantes :

- surface spécifique CTAB	163 m ² /g
- surface spécifique BET	164 m ² /g
- teneur pondéral en aluminium	0,26 %
30 - rapport V2/V1	51 %
- pH	6,7

On soumet la silice A1 au test de désagglomération tel que défini précédemment dans la description.

Après désagglomération aux ultra-sons, elle présente un diamètre médian (\varnothing_{50}) de 2,9 μm .

5

EXEMPLE 2

Dans un réacteur en acier inoxydable muni d'un système d'agitation par 10 hélices et d'un chauffage électrique externe, on introduit :

- 29,335 kg d'eau

- 509 g de Na_2SO_4

- 17,3 kg de silicate de sodium aqueux, présentant un rapport pondéral $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ égal à 3,47 et une densité à 20 °C égale à 1,230.

15 La concentration en silicate (exprimée en SiO_2) dans le pied de cuve initial est alors de 76,5 g/L.

Le mélange est alors porté à une température de 83 °C tout en le maintenant sous agitation. On y introduit ensuite 18050 g d'acide sulfurique dilué de densité à 20 °C égale à 1,050 afin d'obtenir dans le milieu réactionnel une 20 valeur de pH (mesurée à sa température) égale à 8. La température de la réaction est de 83 °C pendant les 20 premières minutes ; elle est ensuite portée de 83 à 92 °C en 30 minutes environ, ce qui correspond à la fin de l'acidification.

On introduit ensuite conjointement dans le milieu réactionnel 1850 g de silicate de sodium aqueux du type décrit ci-avant et 2230 g d'acide sulfurique, 25 également du type décrit ci-avant, cette introduction simultanée d'acide et de silicate étant réalisée de manière telle que le pH du milieu réactionnel, pendant la période d'introduction, soit constamment égal à $8,0 \pm 0,1$.

Cette étape est suivie d'une addition simultanée de 4520 g d'une solution de sulfate d'aluminium de densité 20 °C égale à 1,056 et de 2260 g de silicate de 30 sodium aqueux du type décrit ci-avant de telle manière que le pH du milieu réactionnel, pendant la période d'introduction, soit constamment égal à $8,0 \pm 0,1$. Après cette addition conjointe, on introduit dans le milieu réactionnel, pendant

5 minutes, de l'acide sulfurique du type décrit ci-avant de manière à amener le pH du milieu réactionnel à une valeur égale à 5,2. Après cette introduction d'acide, on maintient la bouillie réactionnelle obtenue pendant 5 minutes sous agitation.

5 La durée totale de la réaction est de 85 minutes.

On obtient ainsi une bouillie ou suspension de silice précipitée qui est ensuite filtrée et lavée au moyen d'un filtre plan.

Le gâteau obtenu est ensuite fluidifié par action mécanique et chimique (ajout simultané d'acide sulfurique et d'une quantité d'aluminate de sodium
10 correspondant à un rapport pondéral Al/SiO₂ de 0,3 %). Après cette opération de délitage, la bouillie résultante, de pH égal à 6,5 et de perte au feu égale à 86,0 % (donc un taux de matière sèche de 14,0 % en poids), est séchée par atomisation.

15 Les caractéristiques de la silice obtenue P1 sous forme de poudre sont alors les suivantes :

- surface spécifique CTAB	161 m ² /g
- surface spécifique BET	161 m ² /g
- teneur pondéral en aluminium	1,2 %
- rapport V2/V1	45 %
20 - pH	7,4

On soumet la silice P1 au test de désagglomération tel que défini précédemment dans la description.

Après désagglomération aux ultra-sons, elle présente un diamètre médian (Ø₅₀) de 2,5 µm.

25

EXEMPLE 3

Dans un réacteur en acier inoxydable muni d'un système d'agitation par hélices et d'un chauffage électrique externe, on introduit :

- 30
- 29,335 kg d'eau
 - 509 g de Na₂SO₄

- 17,3 kg de silicate de sodium aqueux, présentant un rapport pondéral $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ égal à 3,44 et une densité à 20 °C égale à 1,232.

La concentration en silicate (exprimée en SiO_2) dans le pied de cuve initial est alors de 76,5 g/L.

5 Le mélange est alors porté à une température de 83 °C tout en le maintenant sous agitation. On y introduit ensuite 17180 g d'acide sulfurique dilué de densité à 20 °C égale à 1,050 afin d'obtenir dans le milieu réactionnel une valeur de pH (mesurée à sa température) égale à 8. La température de la réaction est de 83 °C pendant les 20 premières minutes ; elle est ensuite portée
10 de 83 à 92 °C en 30 minutes environ, ce qui correspond à la fin de l'acidification.

On introduit ensuite conjointement dans le milieu réactionnel 4100 g de silicate de sodium aqueux du type décrit ci-avant et 7540 g d'une solution de sulfate d'aluminium de densité 20 °C égale à 1,056, cette introduction simultanée de sulfate d'aluminium (acide) et de silicate étant réalisée de manière telle que le
15 pH du milieu réactionnel, pendant la période d'introduction, soit constamment égal à $8,0 \pm 0,1$. Après cette addition conjointe, on introduit dans le milieu réactionnel, pendant 5 minutes, de l'acide sulfurique du type décrit ci-avant de manière à amener le pH du milieu réactionnel à une valeur égale à 5,2. Après cette introduction d'acide, on maintient la bouillie réactionnelle obtenue pendant
20 5 minutes sous agitation.

La durée totale de la réaction est de 85 minutes.

On obtient ainsi une bouillie ou suspension de silice précipitée qui est ensuite filtrée et lavée au moyen d'un filtre plan.

25 Le gâteau obtenu est ensuite fluidifié par action mécanique et chimique (ajout simultané d'acide sulfurique et d'une quantité d'aluminate de sodium correspondant à un rapport pondéral Al/SiO_2 de 0,3 %). Après cette opération de délitage, la bouillie résultante, de pH égal à 6,5 et de perte au feu égale à 85,0 % (donc un taux de matière sèche de 15,0 % en poids), est séchée par atomisation.

30 Les caractéristiques de la silice obtenue P2 sous forme de poudre sont alors les suivantes :

- surface spécifique CTAB 158 m^2/g

- surface spécifique BET	178 m ² /g
- teneur pondéral en aluminium	1,5 %
- rapport V2/V1	47 %
- pH	7,5

5 On soumet la silice P2 au test de désagglomération tel que défini précédemment dans la description.

Après désagglomération aux ultra-sons, elle présente un diamètre médian (\varnothing_{50}) de 2,9 μm .

10 EXEMPLE 4

Dans un réacteur en acier inoxydable muni d'un système d'agitation par hélices et d'un chauffage électrique externe, on introduit :

- 29,35 kg d'eau
- 15 - 509 g de Na₂SO₄
- 17,2 kg de silicate de sodium aqueux, présentant un rapport pondéral SiO₂/Na₂O égal à 3,44 et une densité à 20 °C égale à 1,230.

La concentration en silicate (exprimée en SiO₂) dans le pied de cuve initial est alors de 76,5 g/L.

20 Le mélange est alors porté à une température de 83 °C tout en le maintenant sous agitation. On y introduit ensuite 16900 g d'acide sulfurique dilué de densité à 20 °C égale à 1,050 afin d'obtenir dans le milieu réactionnel une valeur de pH (mesurée à sa température) égale à 8. La température de la réaction est de 83 °C pendant les 20 premières minutes ; elle est ensuite portée

25 de 83 à 92 °C en 30 minutes environ, ce qui correspond à la fin de l'acidification.

On introduit ensuite conjointement dans le milieu réactionnel 4100 g de silicate de sodium aqueux du type décrit ci-avant, 2150 g d'aluminate de sodium dilué de densité à 20 °C égale à 1,237 et 6000 g d'acide sulfurique du type décrit ci-avant, cette introduction simultanée d'acide, de silicate et d'aluminate de

30 sodium étant réalisée de manière telle que le pH du milieu réactionnel, pendant la période d'introduction, soit constamment égal à $8,0 \pm 0,1$.

Après cette addition conjointe, on continue à introduire dans le milieu réactionnel, pendant 3,5 minutes, de l'acide sulfurique du type décrit ci-avant de manière à amener le pH du milieu réactionnel à une valeur égale à 6,5. Après cette introduction d'acide, on maintient la bouillie réactionnelle obtenue pendant 5 minutes sous agitation.

La durée totale de la réaction est de 87 minutes.

On obtient ainsi une bouillie ou suspension de silice précipitée qui est ensuite filtrée et lavée au moyen d'un filtre plan.

Le gâteau obtenu est ensuite fluidifié par action mécanique. Après cette opération de délitage, la bouillie résultante, de perte au feu égale à 84,5 % (donc un taux de matière sèche de 15,5 % en poids), est séchée par atomisation.

Les caractéristiques de la silice obtenue P3 sous forme de poudre sont alors les suivantes :

15	- surface spécifique CTAB	135 m ² /g
	- surface spécifique BET	160 m ² /g
	- teneur pondéral en aluminium	2,7 %
	- rapport V2/V1	40 %
	- pH	6,7

20 On soumet la silice P3 au test de désagglomération tel que défini précédemment dans la description.

Après désagglomération aux ultra-sons, elle présente un diamètre médian (Ø_{50}) de 2,9 μm .

25 EXEMPLE 5

Cet exemple illustre l'utilisation et le comportement de la silice précipitée contenant de l'aluminium préparée dans l'exemple 3 avec le 3-acryloxypropyltriéthoxysilane dans une composition élastomérique.

Dans un mélangeur interne de type Haake, on prépare des compositions élastomériques dont la constitution, exprimée en partie en poids pour 100 parties d'élastomères (pce), est indiquée dans le tableau I ci-dessous.

5

10

15

Tableau I : Formulations utilisées pour les mélanges

Compositions	Témoin 1	Référence 1	Composition 1
NR (1)	100	100	100
Silice 1 (2)	50	50	-
Silice 2 (3)	-	-	50
Agent de couplage 1 (4)	4,0	-	-
Agent de couplage 2 (5)	-	5,7	5,7
ZnO	3,0	3,0	3,0
Acide stéarique	2,5	2,5	2,5
Antioxydant 1 (6)	1,5	1,5	1,5
Antioxydant 2 (7)	1,0	1,0	1,0
Noir de carbone (N330)	3,0	3,0	3,0
CBS (8)	1,5	1,5	1,5
TBzTD (9)	0,2	0,2	0,2
DPG (10)	0,5	0,5	0,5
Soufre	1,5	1,8	1,8

(1) Caoutchouc naturel SMR 5 L (fourni par la société Satic-Alcan)

- (2) Silice A1 (exemple 1)
- (3) Silice P2 (exemple 3)
- (4) TESPT (Z-6940 de la société Dow Corning)
- (5) 3-acryloxy-propyltriéthoxysilane
- 5 (6) N-1,3-diméthylbutyl-N-phényl-para-phénylènediamine (Santoflex 6-PPD de la société Flexsys)
- (7) 2,2,4-triméthyl-1H-quinoline (Permanax TQ de la société Flexsys)
- (8) N-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfénamide (Rhénogran CBS-80 de la société RheinChemie)
- 10 (9) Disulfure de tetrabenzylthiurame (Rhénogran TBzTD-70 de la société RheinChemie)
- (10) Diphénylguanidine (Rhénogran DPG-80 de la société RheinChemie)

15

Procédé de préparation des compositions élastomériques

Le procédé de préparation des compositions est conduit en deux phases de préparation successives. Une première phase consiste dans une phase de travail thermomécanique à haute température. Elle est suivie d'une seconde phase de travail mécanique à des températures inférieures à 110 °C ; cette phase permet l'introduction du système de vulcanisation.

La première phase est réalisée dans un mélangeur interne de type Haake (capacité de 300 mL). Le coefficient de remplissage est de 0,75. La température initiale et la vitesse des rotors sont fixées à chaque fois de manière à atteindre des températures de tombée de mélange voisines de 140-160 °C.

La première phase est décomposée ici en deux passes.

Elle permet d'incorporer, dans une première passe, l'élastomère (caoutchouc naturel), puis la charge inorganique renforçante constituée par la silice (introduction fractionnée) avec l'agent de couplage et l'acide stéarique ; la durée de cette passe est comprise entre 4 et 10 minutes.

Après refroidissement du mélange (température inférieure à 100 °C), une second passe permet d'incorporer l'oxyde de zinc et les agents protecteurs/antioxydants (6-PPD notamment) ; la durée de cette passe est comprise entre 2 et 5 minutes.

5 Après refroidissement du mélange (température inférieure à 100 °C), la seconde phase permet l'introduction du système de vulcanisation (soufre et accélérateurs, comme le CBS). Elle est réalisée sur un mélangeur à cylindres, préchauffé à 50 °C. La durée de cette phase est comprise entre 2 et 6 minutes.

10 Chaque mélange final est ensuite calandré sous la forme de plaques d'épaisseur 2-3 mm.

Sur ces mélanges obtenus dits crus, une évaluation de leurs propriétés rhéologiques permet d'optimiser la durée et la température de vulcanisation.

Ensuite, les propriétés mécaniques et dynamiques des mélanges vulcanisés à l'optimum sont mesurées.

15

Propriétés rhéologiques

20 - Viscosité des mélanges crus

La consistance Mooney est mesurée sur les compositions à l'état cru à 100 °C au moyen d'un rhéomètre MV 2000 selon la norme NF ISO 289.

25 La valeur du couple lue au bout de 4 minutes après un préchauffage d'une minute (Mooney Large (1+4) à 100 °C) est indiquée dans le tableau II.

Tableau II

Compositions	Témoin 1	Référence 1	Composition 1
ML(1+4) - 100 °C	62	76	71

30 On constate que la composition issue de l'invention (composition 1) présente une viscosité à crue satisfaisante, et surtout plus faible que celle de la

composition de référence (référence 1) contenant le même agent de couplage mais associé à une silice précipitée présentant une teneur en aluminium non conforme à celle requise par l'invention.

5 - Rhéométrie des compositions

Les mesures sont réalisées sur les compositions à l'état cru. On a porté dans le tableau III les résultats concernant le test de rhéologie qui est conduit à 150 °C au moyen d'un rhéomètre ODR Monsanto selon la norme NF ISO 3417.

10 Selon ce test, la composition à tester est placée dans la chambre d'essai réglée à une température de 150 °C durant 30 minutes, et on mesure le couple résistant, opposé par la composition, à une oscillation de faible amplitude (3°) d'un rotor biconique inclus dans la chambre d'essai, la composition remplissant complètement la chambre considérée.

15 A partir de la courbe de variation du couple en fonction du temps, on détermine :

- le couple minimum (Cmin), qui reflète la viscosité de la composition à la température considérée ;

- le couple maximum (Cmax) ;

20 - le delta-couple ($\Delta C = C_{max} - C_{min}$) ;

- le temps T98 nécessaire pour obtenir un état de vulcanisation correspondant à 98 % de la vulcanisation complète (ce temps est pris comme optimum de vulcanisation) ;

25 - le temps de grillage TS2 correspondant au temps nécessaire pour avoir une remontée de 2 points au-dessus du couple minimum à la température considérée (150 °C) et reflétant le temps pendant lequel il est possible de mettre en œuvre les mélanges crus à cette température sans avoir d'initiation de la vulcanisation (le mélange durcit à partir de TS2).

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau III.

30

Tableau III

Compositions	Témoin 1	Référence 1	Composition 1
--------------	----------	-------------	---------------

Cmin (dN.m)	12,8	13,5	13,0
Cmax (dN.m)	83,5	81,4	76,5
Delta couple (dN.m)	70,7	67,9	63,5
TS2 (min)	5,55	6,65	6,85
T98 (min)	10,0	10,3	9,98

On constate que la composition issue de l'invention (composition 1) présente un ensemble très satisfaisant de propriétés rhéologiques, et notamment par rapport à la composition de référence (référence 1) contenant le même agent
 5 de couplage mais associé à une silice précipitée présentant une teneur en aluminium non conforme à celle requise par l'invention.

En particulier, elle présente des valeurs de couples minimum et maximum plus faibles que celles de la composition de référence (référence 1), et voisins (Cmin) voire plus faibles (Cmax) que celles de la composition témoin (témoin 1),
 10 ce qui traduit une plus grande facilité de mise en œuvre du mélange préparé.

Et surtout la composition 1 issue de l'invention (composition 1) présente une bonne cinétique de vulcanisation (TS2, T98), notamment par rapport à la composition de référence (référence 1) et même par rapport à la composition témoin (témoin 1), et ce sans pénaliser la viscosité du mélange cru (illustrée
 15 notamment par le couple minimum).

Propriétés mécaniques des vulcanisats

Les mesures sont réalisées sur les compositions vulcanisées à l'optimum
 20 (T98) pour une température de 150 °C.

Les essais de traction uniaxiale sont réalisés conformément aux indications de la norme NF ISO 37 avec des éprouvettes de type H2 à une vitesse de 500 mm/min sur un appareil INSTRON 5564. Les modules x % correspondent à la contrainte mesurée à x % de déformation en traction et sont exprimés, comme
 25 la résistance à la rupture en MPa. Il est possible de déterminer un indice de renforcement (I.R.) qui est égal au rapport entre le module à 300 % de déformation et le module à 100% de déformation.

Les propriétés mesurées sont rassemblées dans le tableau IV.

Tableau IV

Compositions	Témoin 1	Référence 1	Composition 1
Module 10 %(Mpa)	0,73	0,72	0,67
Module 100 % (Mpa)	3,70	3,80	3,53
Module 300 % (Mpa)	16,1	20,8	19,4
Résistance rupture (Mpa)	27,3	28,1	28,4
I.R.	4,35	5,47	5,50

5 On constate que la composition issue de l'invention (composition 1) présente un très bon compromis de propriétés mécaniques, au moins comparable à, voire meilleure que, ce qui est obtenu avec la composition de référence (référence 1) ou même la composition témoin (témoin 1).

10 Propriétés dynamiques des vulcanisats

Les propriétés dynamiques sont mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib VA3000), selon la norme ASTM D5992.

15 Dans une première série de mesures, les valeurs de facteur de perte ($\tan \delta$) et de module complexe en compression dynamique (E^*) sont enregistrées sur des échantillons vulcanisés (éprouvette cylindrique de section 95 mm^2 et de hauteur 14 mm). L'échantillon est soumis au départ à une prédéformation de 10 %, puis à une déformation sinusoïdale en compression alternée de $\pm 2 \%$. Les mesures sont réalisées à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ et à une fréquence de 10 Hz.

20 Les résultats, présentés dans le tableau V, sont le module complexe en compression ($E^* - 60 \text{ }^\circ\text{C} - 10 \text{ Hz}$) et le facteur de perte ($\tan \delta - 60 \text{ }^\circ\text{C} - 10 \text{ Hz}$).

25 Dans une seconde série de mesures, les valeurs du facteur de perte ($\tan \delta$) et de module élastique en cisaillement dynamique (G') sont enregistrées sur des échantillons vulcanisés (éprouvette parallélépipédique de section 8 mm^2 et de hauteur 7 mm). L'échantillon est soumis à une déformation sinusoïdale en double cisaillement alternée à une température de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ et à une fréquence de 10 Hz.

Les processus de balayage en amplitude de déformations s'effectuent selon un cycle aller-retour, allant de 0,1 à 50 % puis retour de 50 à 0,1 %.

Les résultats, présentés dans le tableau V, sont issus du balayage en amplitude de déformations au retour et concernent la valeur maximale du facteur de perte ($\tan \delta$ max retour - 40 °C - 10 Hz) ainsi que l'amplitude du module élastique ($\Delta G'$ - 40 °C - 10 Hz) entre les valeurs à 0,1 % et 50 % de déformation (effet Payne).

Tableau V

Compositions	Témoin 1	Référence 1	Composition 1
E^* - 60 °C - 10 Hz (MPa)	6,24	6,33	5,81
Tang δ - 60 °C - 10 Hz	0,056	0,047	0,054
$\Delta G'$ - 60 °C - 10 Hz (MPa)	1,76	1,03	0,71
Tang δ max retour - 60 °C - 10 Hz	0,100	0,074	0,067

10

La composition issue de l'invention (composition 1) présente de très bonnes propriétés dynamiques (propriétés hystérétiques à 60 °C), notamment par rapport à la composition de référence (référence 1) et également par rapport à la composition témoin (témoin 1).

15

On constate, à la lecture des résultats des tableaux II à V, que la composition issue de l'invention (composition 1) présente un très bon compromis de propriétés.

20

EXEMPLE 6

Cet exemple illustre l'utilisation et le comportement de la silice précipitée contenant de l'aluminium préparée dans l'exemple 2 avec le 3-acryloxypropyltriéthoxysilane dans une composition élastomérique.

25

Dans un mélangeur interne de type Haake, on prépare des compositions élastomériques dont la constitution, exprimée en partie en poids pour 100 parties d'élastomères (pce), est indiquée dans le tableau VI ci-dessous.

5 Tableau VI : Formulations utilisées pour les mélanges

Compositions	Témoin 2	Référence 2	Composition 2
NR (1)	100	100	100
Silice 1 (2)	-	50	-
Silice 2 (3)	50	-	50
Agent de couplage 1 (4)	4,0	-	-
Agent de couplage 2 (5)	-	5,7	5,7
ZnO	3,0	3,0	3,0
Acide stéarique	2,5	2,5	2,5
Antioxydant 1 (6)	1,5	1,5	1,5
Antioxydant 2 (7)	1,0	1,0	1,0
Noir de carbone (N330)	3,0	3,0	3,0
CBS (8)	1,5	1,5	1,5
TBzTD (9)	0,2	0,2	0,2
DPG (10)	1,5	1,5	1,5
Soufre	0,5	0,5	0,5

(1) Caoutchouc naturel SMR - CV60 (fourni par la société Safic-Alcan)

(2) Silice A1 (exemple 1)

(3) Silice P1 (exemple 2)

10 (4) TESPT (Z-6940 de la société Dow Corning)

(5) 3-acryloxy-propyltriéthoxysilane

(6) N-1,3-diméthylbutyl-N-phényl-para-phénylènediamine (Santoflex 6-PPD de la société Flexsys)

(7) 2,2,4-triméthyl-1H-quinoline (Permanax TQ de la société Flexsys)

15 (8) N-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfénamide (Rhénogran CBS-80 de la société RheinChemie)

(9) Disulfure de tetrabenzylthiurame (Rhénogran TBzTD-70 de la société

RheinChemie)

(10) Diphénylguanidine (Rhénogran DPG-80 de la société RheinChemie)

Procédé de préparation des compositions élastomériques

5

Le procédé de préparation des compositions est conduit en deux phases de préparation successives. Une première phase consiste dans une phase de travail thermomécanique à haute température. Elle est suivie d'une seconde phase de travail mécanique à des températures inférieures à 110 °C ; cette phase permet
10 l'introduction du système de vulcanisation.

La première phase est réalisée dans un mélangeur interne de type Haake (capacité de 300 mL). Le coefficient de remplissage est de 0,75. La température initiale et la vitesse des rotors sont fixées à chaque fois de manière à atteindre des températures de tombée de mélange voisines de 140-160 °C.

15 La première phase est décomposée ici en deux passes.

Elle permet d'incorporer, dans une première passe, l'élastomère (caoutchouc naturel), puis la charge inorganique renforçante constituée par la silice (introduction fractionnée) avec l'agent de couplage et l'acide stéarique ; la durée de cette passe est comprise entre 4 et 10 minutes.

20 Après refroidissement du mélange (température inférieure à 100 °C), une second passe permet d'incorporer l'oxyde de zinc et les agents protecteurs/antioxydants (6-PPD notamment) ; la durée de cette passe est comprise entre 2 et 5 minutes.

25 Après refroidissement du mélange (température inférieure à 100 °C), la seconde phase permet l'introduction du système de vulcanisation (soufre et accélérateurs, comme le CBS). Elle est réalisée sur un mélangeur à cylindres, préchauffé à 50 °C. La durée de cette phase est comprise entre 2 et 6 minutes.

Chaque mélange final est ensuite calandré sous la forme de plaques d'épaisseur 2-3 mm.

30 Sur ces mélanges obtenus dits crus, une évaluation de leurs propriétés rhéologiques permet d'optimiser la durée et la température de vulcanisation.

Ensuite, les propriétés mécaniques et dynamiques des mélanges vulcanisés à l'optimum sont mesurées.

Propriétés rhéologiques

5

- Viscosité des mélanges crus

La consistance Mooney est mesurée comme dans l'exemple 5.

La valeur du couple lue au bout de 4 minutes après un préchauffage d'une
10 minute (Mooney Large (1+4) à 100 °C) est indiquée dans le tableau VII.

Tableau VII

Compositions	Témoin 2	Référence 2	Composition 2
ML(1+4) - 100 °C	56	53	50

On constate que la composition issue de l'invention (composition 2)
15 présente une viscosité à crue très satisfaisante, plus faible que celle de la composition de référence (référence 2) contenant le même agent de couplage mais associé à une silice précipitée présentant une teneur en aluminium non conforme à celle requise par l'invention, ou que celle de la composition témoin (témoin 2) contenant la même silice précipitée mais associée à un autre agent de
20 couplage.

- Rhéométrie des compositions

25

Les mesures sont réalisées comme dans l'exemple 5.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau VIII.

Tableau VIII

Compositions	Témoin 2	Référence 2	Composition 2
--------------	----------	-------------	---------------

Cmin (dN.m)	13,0	11,2	10,8
Cmax (dN.m)	70,1	75,9	72,8
Delta couple (dN.m)	57,1	64,7	62,0
TS2 (min)	5,68	7,10	7,77

On constate que la composition issue de l'invention (composition 1) présente un ensemble très satisfaisant de propriétés rhéologiques, et notamment par rapport à la composition de référence (référence 2) contenant le même agent de couplage mais associé à une silice précipitée présentant une teneur en aluminium non conforme à celle requise par l'invention.

En particulier, elle présente des valeurs de couples minimum et maximum plus faibles que celles de la composition de référence (référence 2), voire plus faibles (Cmin) que celles de la composition témoin (témoin 2), ce qui traduit une grande facilité de mise en œuvre du mélange préparé.

La composition 1 issue de l'invention (composition 2) présente une bonne cinétique de vulcanisation (TS2), notamment par rapport à la composition de référence (référence 2) et par rapport à la composition témoin (témoin 2), et ce sans pénaliser la viscosité du mélange cru (illustrée notamment par le couple minimum).

Propriétés mécaniques des vulcanisats

Les mesures sont réalisées sur les compositions vulcanisées à l'optimum (c'est-à-dire à un état de vulcanisation correspondant à 98 % de la vulcanisation complète) pour une température de 150 °C.

Les essais de traction uniaxiale sont réalisés conformément aux indications de la norme NF ISO 37 avec des éprouvettes de type H2 à une vitesse de 500 mm/min sur un appareil INSTRON 5564. Les modules x % correspondent à la contrainte mesurée à x % de déformation en traction et sont exprimés, comme la résistance à la rupture en MPa. Il est possible de déterminer un indice de renforcement (I.R.) qui est égal au rapport entre le module à 300 % de déformation et le module à 100% de déformation.

Les propriétés mesurées sont rassemblées dans le tableau IX.

Tableau IX

Compositions	Témoin 2	Référence 2	Composition 2
Module 10 %(Mpa)	0,58	0,64	0,56
Module 100 % (Mpa)	2,83	3,18	2,55
Module 300 % (Mpa)	13,7	18,7	15,3
Résistance rupture (Mpa)	28,7	28,8	29,3
I.R.	4,85	5,88	5,99

5 On constate que la composition issue de l'invention (composition 2) présente un très bon compromis de propriétés mécaniques, au moins comparable à, voire meilleure, que ce qui est obtenu avec la composition de référence (référence 2) ou la composition témoin (témoin 2).

10 Propriétés dynamiques des vulcanisats

Les propriétés dynamiques sont mesurées comme dans l'exemple 5.

Les résultats sont présentés dans le tableau X.

15 Tableau X

Compositions	Témoin 2	Référence 2	Composition 2
E* - 60 °C - 10 Hz (MPa)	5,76	5,38	5,06
Tang δ - 60 °C - 10 Hz	0,077	0,054	0,054

La composition issue de l'invention (composition 2) présente de très bonnes propriétés dynamiques (propriétés hystérétiques à 60 °C), notamment par rapport à la composition de référence (référence 2) et à la composition témoin (témoin 2).

20

On constate, à la lecture des résultats des tableaux VII à X, que la composition issue de l'invention (composition 2) présente un très bon compromis de propriétés.

EXEMPLE 7

Cet exemple illustre l'utilisation et le comportement d'une silice précipitée S, contenant plus de 0,5 % en poids d'aluminium et présentant les caractéristiques ci-après, et du 3-acryloxy-propyltriéthoxysilane dans une composition élastomérique.

1- La silice précipitée S présente les caractéristiques ci-dessous :

10	- surface spécifique CTAB	160 m ² /g
	- surface spécifique BET	164 m ² /g
	- teneur pondérale en aluminium	1,6 %
	- rapport V2/V1	56 %

On la soumet au test de désagglomération tel que défini précédemment dans la description.

Après désagglomération aux ultra-sons, elle présente un diamètre médian (Ø_{50}) de 3,1 μm et un facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_D) de 9,4 ml.

2- Dans un mélangeur interne de type Haake, on prépare des compositions élastomériques dont la constitution, exprimée en partie en poids pour 100 parties d'élastomères (pce), est indiquée dans le tableau I ci-dessous.

25

Tableau I : Formulations utilisées pour les mélanges

Compositions	Témoin 3	Composition 3
NR (1)	100	100
Silice 1 (2)	50	50
Agent de couplage 1 (3)	4,0	-
Agent de couplage 2 (4)	-	4,5

ZnO	3,0	3,0
Acide stéarique	2,5	2,5
Antioxydant 1 (5)	1,5	1,5
Antioxydant 2 (6)	1,0	1,0
Noir de carbone (N330)	3,0	3,0
CBS (7)	1,5	1,5
DPG (8)	0,5	0,5
Soufre	1,5	2,0

(1) Caoutchouc naturel SMR 5 – CV60 (fourni par la société Safic-Alcan)

(2) Silice S

(3) TESPT (Z-6940 de la société Dow Corning)

5 (4) 3-acryloxy-propyltriéthoxysilane

(5) N-1,3-diméthylbutyl-N-phényl-para-phénylènediamine (Santoflex
6-PPD de la société Flexsys)

(6) 2,2,4-triméthyl-1H-quinoline (Permanax TQ de la société Flexsys)

10 (7) N-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfénamide (Rhénogran CBS-80 de la
société RheinChemie)

(8) Diphénylguanidine (Rhénogran DPG-80 de la société RheinChemie)

Procédé de préparation des compositions élastomériques

15 Le procédé de préparation des compositions est conduit en deux phases de
préparation successives. Une première phase consiste dans une phase de travail
thermomécanique à haute température. Elle est suivie d'une seconde phase de
travail mécanique à des températures inférieures à 110 °C ; cette phase permet
l'introduction du système de vulcanisation.

20 La première phase est réalisée dans un mélangeur interne de type Haake
(capacité de 300 mL). Le coefficient de remplissage est de 0,75. La température
initiale et la vitesse des rotors sont fixées à chaque fois de manière à atteindre
des températures de tombée de mélange voisines de 150-170 °C.

La première phase est décomposée ici en deux passes.

Elle permet d'incorporer, dans une première passe, l'élastomère (caoutchouc naturel), puis la charge inorganique renforçante constituée par la silice (introduction fractionnée) avec l'agent de couplage et l'acide stéarique ; la durée de cette passe est comprise entre 4 et 10 minutes.

- 5 Après refroidissement du mélange (température inférieure à 100 °C), une seconde passe permet d'incorporer l'oxyde de zinc et les agents protecteurs/antioxydants (6-PPD notamment) ; la durée de cette passe est comprise entre 2 et 5 minutes.

- 10 Après refroidissement du mélange (température inférieure à 100 °C), la seconde phase permet l'introduction du système de vulcanisation (soufre et accélérateurs, comme le CBS). Elle est réalisée sur un mélangeur à cylindres, préchauffé à 50 °C. La durée de cette phase est comprise entre 2 et 6 minutes.

Chaque mélange final est ensuite calandré sous la forme de plaques d'épaisseur 2-3 mm.

- 15 Sur ces mélanges obtenus dits crus, une évaluation de leurs propriétés rhéologiques permet d'optimiser la durée et la température de vulcanisation.

Ensuite, les propriétés mécaniques et dynamiques des mélanges vulcanisés à l'optimum sont mesurées.

- 20 Propriétés rhéologiques

- Viscosité des mélanges crus

- 25 La consistance Mooney est mesurée sur les compositions à l'état cru à 100 °C au moyen d'un rhéomètre MV 2000 selon la norme NF ISO 289.

La valeur du couple lue au bout de 4 minutes après un préchauffage d'une minute (Mooney Large (1+4) à 100 °C) est indiquée dans le tableau II.

- Rhéométrie des compositions

Les mesures sont réalisées sur les compositions à l'état cru. On a porté dans le tableau III les résultats concernant le test de rhéologie qui est conduit à 150 °C au moyen d'un rhéomètre ODR Monsanto selon la norme NF ISO 3417.

Selon ce test, la composition à tester est placée dans la chambre d'essai
5 régulée à une température de 150 °C durant 30 minutes, et on mesure le couple résistant, opposé par la composition, à une oscillation de faible amplitude (3°) d'un rotor biconique inclus dans la chambre d'essai, la composition remplissant complètement la chambre considérée.

A partir de la courbe de variation du couple en fonction du temps, on
10 détermine :

- le couple minimum (Cmin), qui reflète la viscosité de la composition à la température considérée ;

- le temps de grillage TS2 correspondant au temps nécessaire pour avoir une remontée de 2 points au-dessus du couple minimum à la température
15 considérée (150 °C) et reflétant le temps pendant lequel il est possible de mettre en œuvre les mélanges crus à cette température sans avoir d'initiation de la vulcanisation (le mélange durcit à partir de TS2).

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau II.

20

Tableau II

Compositions	Témoin 3	Composition 3
ML(1+4) - 100 °C	55	53
Cmin (dN.m)	11,9	12,0
TS2 (min)	5,8	7,1

La composition issue de l'invention (composition 3) conduit à des valeurs plutôt faibles de consistance Mooney et de couple minimum.

Ainsi, on constate que la composition issue de l'invention présente une
25 viscosité à crue satisfaisante (consistance Mooney), plus faible que celle de la composition témoin (témoin 3).

On constate également que cette composition conforme à l'invention possède des propriétés rhéologiques satisfaisantes. Elle présente une bonne

cinétique de vulcanisation (TS2), notamment par rapport à la composition témoin, et ce sans pénaliser la viscosité du mélange cru (illustrée par le couple minimum).

5 Propriétés mécaniques des vulcanisats

Les mesures sont réalisées sur les compositions vulcanisées à l'optimum (c'est-à-dire à un état de vulcanisation correspondant à 98 % de la vulcanisation complète) pour une température de 150 °C.

10 Les essais de traction uniaxiale sont réalisés conformément aux indications de la norme NF ISO 37 avec des éprouvettes de type H2 à une vitesse de 500 mm/min sur un appareil INSTRON 5564. Les modules x % correspondent à la contrainte mesurée à x % de déformation en traction et sont exprimés, comme la résistance à la rupture, en MPa. Il est possible de déterminer un indice de
15 renforcement (I.R.) qui est égal au rapport entre le module à 300 % de déformation et le module à 100% de déformation.

La mesure de perte de masse par abrasion est effectuée selon les indications de la norme NF ISO 4649, en utilisant un abrasimètre Zwick où l'éprouvette cylindrique est soumise à l'action d'une toile abrasive de grains P60
20 et fixée sur la surface d'un tambour tournant sous une pression de contact de 10 N et pour une course de 40 m. La valeur mesurée est un volume de perte de substance (en mm^3) après usure par abrasion ; plus elle est faible et meilleure est la résistance à l'abrasion.

Les propriétés mesurées sont rassemblées dans le tableau III.

25

30

Tableau III

Compositions	Témoïn 3	Composition 3
Module 10 %(Mpa)	0,63	0,55
Module 100 % (Mpa)	2,8	2,7
Module 300 % (Mpa)	12,6	15,7
Résistance rupture (Mpa)	26,2	26,8
I.R.	4,5	5,8
Perte par abrasion (mm ³)	118	95

On constate que la composition issue de l'invention (composition 3) présente un très bon compromis de propriétés mécaniques, notamment par rapport à ce qui est obtenu avec la composition témoin (témoin 3).

La composition issue de l'invention présente ainsi des modules 10 % et 100 % relativement faibles et un module 300 % élevé, d'où un indice de renforcement supérieur.

En outre, cette composition 3 présente, en plus d'une résistance à la rupture satisfaisante, une perte par abrasion inférieure, c'est-à-dire une meilleure résistance à l'abrasion, d'où un gain en résistance à l'usure, ce qui est important en application pneumatique, en particulier pour les véhicules poids lourds.

Propriétés dynamiques des vulcanisats

15

Les propriétés dynamiques sont mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib VA3000), selon la norme ASTM D5992.

Dans une première série de mesures, les valeurs de facteur de perte ($\tan \delta$) et de module complexe en compression dynamique (E^*) sont enregistrées sur des échantillons vulcanisés (éprouvette cylindrique de section 95 mm² et de hauteur 14 mm). L'échantillon est soumis au départ à une prédéformation de 10 %, puis à une déformation sinusoïdale en compression alternée de +/- 2 %. Les mesures sont réalisées à 60 °C et à une fréquence de 10 Hz.

Les résultats, présentés dans le tableau IV, sont le module complexe en compression (E^* - 60 °C - 10 Hz) et le facteur de perte ($\tan \delta$ - 60 °C - 10 Hz).

25

Dans une seconde série de mesures, les valeurs du facteur de perte ($\tan \delta$) et de module élastique en cisaillement dynamique (G') sont enregistrées sur des échantillons vulcanisés (éprouvette parallélépipédique de section 8 mm^2 et de hauteur 7 mm). L'échantillon est soumis à une déformation sinusoïdale en double cisaillement alternée à une température de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ et à une fréquence de 10 Hz. Les processus de balayage en amplitude de déformations s'effectuent selon un cycle aller-retour, allant de 0,1 à 50 % puis retour de 50 à 0,1 %.

Les résultats, présentés dans le tableau IV, sont issus du balayage en amplitude de déformations au retour et concernent la valeur maximale du facteur de perte ($\tan \delta \text{ max retour} - 40 \text{ }^\circ\text{C} - 10 \text{ Hz}$) ainsi que l'amplitude du module élastique ($\Delta G' - 40 \text{ }^\circ\text{C} - 10 \text{ Hz}$) entre les valeurs à 0,1 % et 50 % de déformation (effet Payne).

Tableau IV

Compositions	Témoin 3	Composition 3
$E^* - 60 \text{ }^\circ\text{C} - 10 \text{ Hz (MPa)}$	6,93	5,64
Tang $\delta - 60 \text{ }^\circ\text{C} - 10 \text{ Hz}$	0,094	0,076
$\Delta G' - 60 \text{ }^\circ\text{C} - 10 \text{ Hz (MPa)}$	2,04	1,07
Tang $\delta \text{ max retour} - 60 \text{ }^\circ\text{C} - 10 \text{ Hz}$	0,130	0,092

15

La composition issue de l'invention (composition 3) présente de très bonnes propriétés dynamiques (propriétés hystérétiques à $60 \text{ }^\circ\text{C}$), notamment par rapport à la composition témoin (témoin 3).

20

On constate, à la lecture des résultats des tableaux II à IV, que la composition issue de l'invention (composition 3) présente un très bon compromis de propriétés.

25

REVENDICATIONS

- 5 1- Utilisation dans une composition d'élastomère(s), comprenant au moins un élastomère isoprénique :
- d'une silice précipitée contenant de l'aluminium, comme charge inorganique renforçante, la teneur en aluminium de ladite silice précipitée étant supérieure à 0,5 % en poids, avec
- 10 - du 3-acryloxy-propyltriéthoxysilane, comme agent de couplage charge inorganique - élastomère.
- 2- Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite silice précipitée possède une teneur en aluminium d'au plus 7,0 % en poids, de
- 15 préférence d'au plus 5,0 % en poids, en particulier d'au plus 3,5 % en poids.
- 3- Utilisation selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que ladite silice précipitée possède une teneur en aluminium comprise entre 0,75 et 4,0 % en poids, de préférence entre 0,8 et 3,5 %, en particulier entre 0,9 et 3,2 % en
- 20 poids.
- 4- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que ladite silice précipitée est hautement dispersible.
- 25 5- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que ladite silice précipitée possède :
- une surface spécifique CTAB comprise entre 70 et 240 m²/g, et
 - une surface spécifique BET comprise entre 70 et 240 m²/g.
- 30 6- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que ladite silice précipitée possède un diamètre médian (\varnothing_{50}), après désagglomération aux ultra-sons, inférieur à 5 μm , en particulier inférieur à 4 μm , par exemple inférieur à 3 μm .

7- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que ladite silice précipitée possède un facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_D) supérieur à 4,5 ml, en particulier supérieur à 10 ml.

5

8- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que ladite silice précipitée possède une prise d'huile DOP inférieure à 300 ml/100g.

9- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que ladite silice précipitée est obtenue par un procédé comprenant la réaction de précipitation entre un silicate et un agent acidifiant ce par quoi l'on obtient une suspension de silice précipitée, puis la séparation et le séchage de cette suspension, dans lequel :

- on réalise la réaction de précipitation de la manière suivante :

15 (i) on forme un pied de cuve initial comportant un silicate et un électrolyte, la concentration en silicate (exprimée en SiO_2) dans ledit pied de cuve initial étant inférieure à 100 g/L et la concentration en électrolyte dans ledit pied de cuve initial étant inférieure à 17 g/L,

20 (ii) on ajoute l'agent acidifiant audit pied de cuve jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel d'au moins 7,

(iii) on ajoute au milieu réactionnel simultanément de l'agent acidifiant et un silicate,

- on sèche une suspension présentant un taux de matière sèche d'au plus 24 % en poids,

25 ledit procédé comprenant une des trois opérations (a), (b) ou (c) suivantes :

(a) on ajoute, après l'étape (iii), au milieu réactionnel au moins un composé de l'aluminium et, ensuite ou simultanément, un agent basique,

(b) on ajoute, après l'étape (iii) ou à la place de l'étape (iii), au milieu réactionnel simultanément un silicate et au moins un composé de l'aluminium,

30 (c) l'étape (iii) est réalisée en ajoutant simultanément au milieu réactionnel de l'agent acidifiant, un silicate et au moins un composé de l'aluminium.

10- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que la quantité utilisée de 3-acryloxy-propyltriéthoxysilane représente de 1 à 20 %, en particulier de 2 à 15 %, par rapport à la quantité utilisée de ladite silice précipitée.

5

11- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que ladite silice précipitée et le 3-acryloxy-propyltriéthoxysilane sont préalablement mélangés entre eux.

10 12- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que ladite composition d'élastomère(s) comprend en outre au moins un agent de recouvrement de ladite silice précipitée, éventuellement préalablement mélangé avec ladite silice précipitée et le 3-acryloxy-propyltriéthoxysilane.

15 13- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que ladite composition d'élastomère(s) ne comprend pas un autre agent de couplage charge inorganique - élastomère.

20 14- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 13, en l'absence d'initiateur de radicaux libres.

15- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisée en ce que ladite composition d'élastomère(s) ne comprend pas d'autres élastomères que le(s)dit(s) élastomère(s) isoprénique(s).

25

16- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisée en ce que ladite composition d'élastomère(s) comprend au moins un élastomère isoprénique et au moins un élastomère diénique autre qu'isoprénique, la quantité d'élastomère(s) isoprénique(s) par rapport à la quantité totale d'élastomère(s) étant de préférence supérieure à 50 % en poids.

30

17- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisée en ce que ladite composition d'élastomère(s) comprend au moins un élastomère isoprénique choisi parmi :

- 5 (1) les polyisoprènes de synthèse obtenus par homopolymérisation de l'isoprène ou méthyl-2 butadiène-1,3 ;
- (2) les polyisoprènes de synthèse obtenus par copolymérisation de l'isoprène avec un ou plusieurs monomères insaturés éthyléniquement choisis parmi :
 - (2.1) les monomères diènes conjuguées, autres que l'isoprène, ayant de 4 à 22 atomes de carbone ;
 - 10 (2.2) les monomères vinyles aromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone ;
 - (2.3) les monomères nitriles vinyliques ayant de 3 à 12 atomes de carbone ;
 - (2.4) les monomères esters acryliques dérivés de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique avec des alcanols ayant de 1 à 12 atomes de carbone ;
 - 15 (2.5) un mélange d'au moins deux des monomères précités (2.1) à (2.4) ;les polyisoprènes copolymères contenant entre 20 et 99 % en poids d'unités isopréniques et entre 80 et 1 % en poids d'unités diéniques, vinyliques aromatiques, nitriles vinyliques et/ou esters acryliques ;
- (3) le caoutchouc naturel ;
- 20 (4) les copolymères obtenus par copolymérisation d'isobutène et d'isoprène, ainsi que les versions halogénées de ces copolymères ;
- (5) un mélange d'au moins deux des élastomères précités (1) à (4) ;
- (6) un mélange contenant plus de 50 % en poids d'élastomère précité (1) ou (3) et moins de 50 % en poids d'un ou plusieurs élastomères diéniques autres
25 qu'isopréniques.

18- Utilisation selon la revendication 17, caractérisée en ce que ladite composition d'élastomère(s) comprend au moins un élastomère isoprénique choisi parmi :

- 30 (1) les polyisoprènes de synthèse homopolymères ;

- (2) les polyisoprènes de synthèse copolymères consistant dans le poly(isoprène-butadiène), le poly(isoprène-styrène) et le poly(isoprène-butadiène-styrène) ;
- (3) le caoutchouc naturel ;
- 5 (4) le caoutchouc butyle ;
- (5) un mélange d'au moins deux des élastomères précités (1) à (4) ;
- (6) un mélange contenant plus de 50 % en poids d'élastomère précité (1) ou (3) et moins de 50 % en poids d'élastomère diénique autre qu'isoprénique consistant dans le polybutadiène, le polychloroprène, le poly(butadiène-styrène), le
- 10 poly(butadiène-acrylonitrile) ou un terpolymère.

19- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisée en ce que ladite composition d'élastomère(s) comprend à titre d'élastomère isoprénique au moins du caoutchouc naturel, de préférence ladite composition d'élastomère(s)

15 comprenant à titre d'élastomère(s) uniquement du caoutchouc naturel.

20- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 19, caractérisée en ce que ladite composition d'élastomère(s) comprend en outre au moins un composé choisi parmi les agents de vulcanisation, les accélérateurs de vulcanisation, les

20 activateurs de vulcanisation, du noir de carbone, les agents protecteurs, les agents de plastification.

21- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 20 dans les semelles de chaussures, les revêtements de sols, les barrières aux gaz, les matériaux

25 ignifugeants, les galets de téléphériques, les joints d'appareils électroménagers, les joints de conduites de liquides ou de gaz, les joints de système de freinage, les tuyaux, les gaines, les câbles, les supports de moteur, les bandes de convoyeur, les courroies de transmissions ou, de préférence, les pneumatiques.

30 22- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 21 dans un pneumatique pour les véhicules poids lourds, en particulier pour les camions.

23- Composition d'élastomère(s) comprenant :

- au moins un élastomère isoprénique,
- au moins une charge inorganique renforçante,
- au moins un agent de couplage charge inorganique - élastomère,

5 caractérisée en ce que ledit agent de couplage charge inorganique - élastomère est le 3-acryloxy-propyltriéthoxysilane, ladite charge inorganique renforçante et ledit agent de couplage charge inorganique - élastomère étant tels que définis dans l'une des revendications 1 à 9.

10 24- Composition selon la revendication 23, caractérisée en ce que la quantité de 3-acryloxy-propyltriéthoxysilane représente de 1 à 20 %, en particulier de 2 à 15 %, par rapport à la quantité de ladite silice précipitée.

15 25- Composition selon la revendication 24, caractérisée en ce que ladite silice précipitée et le 3-acryloxy-propyltriéthoxysilane sont préalablement mélangés entre eux.

20 26- Composition selon l'une des revendications 24 et 25, caractérisée en ce que ladite composition comprend en outre au moins un agent de recouvrement de ladite silice précipitée, éventuellement préalablement mélangé avec ladite silice précipitée et le 3-acryloxy-propyltriéthoxysilane.

25 27- Composition selon l'une des revendications 23 à 26, caractérisée en ce que ladite composition ne comprend pas un autre agent de couplage charge inorganique - élastomère.

28- Composition selon l'une des revendications 23 à 27, caractérisée en ce que ladite composition ne comprend pas d'initiateur de radicaux libres.

30 29- Composition selon l'une des revendications 23 à 28, caractérisée en ce que ladite composition ne comprend pas d'autres élastomères que le(s)dit(s) élastomère(s) isoprénique(s).

30- Composition selon l'une des revendications 23 à 28, caractérisée en ce que ladite composition comprend au moins un élastomère isoprénique et au moins un élastomère diénique autre qu'isoprénique, la quantité d'élastomère(s) isoprénique(s) par rapport à la quantité totale d'élastomère(s) étant de préférence supérieure à 50 % en poids.

31- Composition selon l'une des revendications 23 à 30, caractérisée en ce que ladite composition comprend au moins un élastomère isoprénique choisi parmi :

10 (1) les polyisoprènes de synthèse obtenus par homopolymérisation de l'isoprène ou méthyl-2 butadiène-1,3 ;

(2) les polyisoprènes de synthèse obtenus par copolymérisation de l'isoprène avec un ou plusieurs monomères insaturés éthyléniquement choisis parmi :

(2.1) les monomères diènes conjuguées, autres que l'isoprène, ayant de 4 à

15 22 atomes de carbone ;

(2.2) les monomères vinyliques aromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone ;

(2.3) les monomères nitriles vinyliques ayant de 3 à 12 atomes de carbone ;

(2.4) les monomères esters acryliques dérivés de l'acide acrylique ou de

20 l'acide méthacrylique avec des alcanols ayant de 1 à 12 atomes de carbone ;

(2.5) un mélange d'au moins deux des monomères précités (2.1) à (2.4) ;

les polyisoprènes copolymères contenant entre 20 et 99 % en poids d'unités isopréniques et entre 80 et 1 % en poids d'unités diéniques, vinyliques aromatiques, nitriles vinyliques et/ou esters acryliques ;

25 (3) le caoutchouc naturel ;

(4) les copolymères obtenus par copolymérisation d'isobutène et d'isoprène, ainsi que les versions halogénées de ces copolymères ;

(5) un mélange d'au moins deux des élastomères précités (1) à (4) ;

(6) un mélange contenant plus de 50 % en poids d'élastomère précité (1) ou (3)

30 et moins de 50 % en poids d'un ou plusieurs élastomères diéniques autres qu'isopréniques.

- 32- Composition selon la revendication 31, caractérisée en ce que ladite composition comprend au moins un élastomère isoprénique choisi parmi :
- (1) les polyisoprènes de synthèse homopolymères ;
 - (2) les polyisoprènes de synthèse copolymères consistant dans le
5 poly(isoprène-butadiène), le poly(isoprène-styrène) et le poly(isoprène-butadiène-styrène) ;
 - (3) le caoutchouc naturel ;
 - (4) le caoutchouc butyle ;
 - (5) un mélange d'au moins deux des élastomères précités (1) à (4) ;
 - 10 (6) un mélange contenant plus de 50 % en poids d'élastomère précité (1) ou (3) et moins de 50 % en poids d'élastomère diénique autre qu'isoprénique consistant dans le polybutadiène, le polychloroprène, le poly(butadiène-styrène), le poly(butadiène-acrylonitrile) ou un terpolymère.
- 15 33- Composition selon l'une des revendications 23 à 32, caractérisée en ce que ladite composition comprend à titre d'élastomère isoprénique au moins du caoutchouc naturel, de préférence ladite composition d'élastomère(s) comprenant à titre d'élastomère(s) uniquement du caoutchouc naturel.
- 20 34- Composition selon l'une des revendications 23 à 33, caractérisée en ce que ladite composition comprend en outre au moins un composé choisi parmi les agents de vulcanisation, les accélérateurs de vulcanisation, les activateurs de vulcanisation, du noir de carbone, les agents protecteurs, les agents antireversions, les agents de plastification.
- 25 35- Article comprenant au moins une composition selon l'une des revendications 23 à 34, cet article consistant en une semelle de chaussures, un revêtement de sols, une barrière aux gaz, un matériau ignifugeant, un galet de téléphérique, un joint d'appareils électroménagers, un joint de conduites de liquides ou de gaz, un
30 joint de système de freinage, un tuyau, une gaine, un câble, un support de moteur, une bande de convoyeur, une courroie de transmissions ou, de préférence, un pneumatique.

36- Pneumatique selon la revendication 35 pour les véhicules poids lourds, en particulier pour les camions.

- 5 37- Composition comprenant au moins une charge inorganique renforçante pour élastomère et au moins un agent de couplage charge inorganique - élastomère, caractérisée en ce que ledit agent de couplage charge inorganique - élastomère est le 3-acryloxy-propyltriéthoxysilane, ladite charge inorganique renforçante et ledit agent de couplage charge inorganique - élastomère étant
10 tels que définis dans l'une des revendications 1 à 12.

38- Composition selon la revendication 37, caractérisée en ce qu'il comprend en outre au moins un agent de recouvrement de ladite charge inorganique renforçante.

15

39- Utilisation de la composition selon l'une des revendications 37 et 38 dans une composition d'élastomère(s) comprenant au moins un élastomère isoprénique, en particulier du caoutchouc naturel.

- 20 40- Utilisation selon la revendication 39 dans un pneumatique, en particulier pour les véhicules poids lourds, notamment pour les camions.