

SILICE PRECIPITEE, charge renforçante pour le caoutchouc

Première partie

De la semelle de chaussure à la semelle... du pneumatique

Quand, au début des années 50, furent mises au point les "charges blanches" les brevets ne manquaient pas d'évoquer, outre l'utilisation d'une matière première pléthorique et bon marché, la nécessité de se préparer à faire face, un jour, à un pétrole, base du noir de carbone, devenu rare et cher.

L'écologie n'avait pas encore été inventée. Qui donc aurait pu imaginer que s'y ajouterait l'argument qui fait vendre aujourd'hui le "pneu vert" ?

Non seulement la silice est élaborée pratiquement sans pétrole, mais elle nous protège du "réchauffement climatique" !... 4 g de CO₂ de moins par kilomètre parcouru !... qui dit mieux ?...

C'est à Jean MACHURAT qui, après avoir initié un peu partout l'utilisation de la silice R.P. dans la semelle de chaussure, participera pendant plus de 10 ans aux travaux ayant conduit à son introduction dans le pneumatique, que nous avons demandé d'aborder le sujet.

Notions sur le caoutchouc

I°) Définition du caoutchouc manufacturé

Un article manufacturé en caoutchouc est un produit complexe. Il résulte du mélange d'ingrédients : élastomères, charges, plastifiants, système de protection, système activateur, système réticulant, dosés qualitativement et quantitativement en fonction de l'usage du produit fini. Ainsi la composition du mélange, c'est-à-dire sa formule (ou recette) sera très différente s'il s'agit de la bande de roulement d'un pneumatique, d'une semelle de chaussure, d'une gaine de câble ou d'un tapis de sol.

II°) Formule générique (1)

Elastomères (caoutchoucs naturels ou synthétiques)	100,00
Système réticulant (2)	10,00
Plastifiant (huile, résine)	10,00
Charges renforçantes (3)	60,00
Total	180,00

NB : une formule s'établit toujours par rapport à une base 100,00 (g ou kg) d'élastomère.

III°) Préparation et transformation d'un mélange caoutchouc

Les constituants de la formule sont mélangés dans un malaxeur spécifique et selon des procédures optimales, à l'image de la pâte à pain dans le pétrin du boulanger.

Le mélange obtenu, non vulcanisé (mélange "cru"), a la consistance d'une pâte plastique. Il est ensuite introduit, préformé dans un moule, ou mis en forme sous pression et vulcanisé (cuisson), à une température de 100 à 200°C selon les cas.

Cette opération, la vulcanisation, fait passer le caoutchouc d'un état à dominante visqueuse, à un état à dominante élastique.

Le mélange vulcanisé (mélange "cuit") qui a la forme du produit manufacturé terminé (pneumatique, joint etc.) est extrait du moule puis refroidi.

Silice dans le pneumatique

I°) Marché de la silice

A la fin des années 70, le marché caoutchouc de la silice, consommée à 95 % dans la semelle de chaussure (couleurs, mode, résistance à l'usure...) où elle a remplacé le noir de carbone (tachant pour les sols), est saturé. En outre, si les ventes mondiales stagnent, elles régressent en Amérique du nord et en Europe à la suite des délocalisations vers l'Asie du sud-est des grandes marques comme ADIDAS ou NIKE, entre autres. En même temps, les productions indigènes de semelles de chaussures, voire de chaussures, envahissent progressivement les marchés développés. Face à cette situation irréversible et à l'impossibilité de concurrencer les petits producteurs locaux de silice (4) qui ont acquis le savoir-faire, les "grands producteurs de silice" Degussa et Rhône-Poulenc, sont contraints de repenser leur stratégie de développement par des implantations en Corée et au Japon ... qui concurrencent ainsi indirectement leurs propres unités, implantées en Allemagne et en France.

II°) Nouveau potentiel

Pour résoudre ces problèmes, il faut se tourner vers des applications offrant un fort potentiel. C'est ainsi que l'idée de rechercher un nouveau débouché dans le pneumatique, 65% du marché du caoutchouc contre 5% seulement pour la chaussure, émerge progressivement.

Après être passé au niveau d'une station de pompage on va laisser un peu plus loin la route goudronnée qui va à Pierre Bouchet, pour continuer tout droit (attention, ne pas prendre la direction Champagne), on traverse à nouveau le ruisseau de Bras pour arriver à Artruc 500 mètres plus loin. Le chemin bute sur une petite route, partir à droite en direction du nord.

Après avoir traversé la route des fonds d'Artruc direction du lieu-dit Picot, prendre pendant 200 mètres la route goudronnée qui part nord-est. A la première fourche laisser la route et emprunter le chemin de terre qui continue tout droit, vous allez contourner par l'est les quelques maisons du hameau de la Bruyère et c'est à travers champs, sans chemin bien tracé, qu'il faut rejoindre la route goudronnée abandonnée un peu plus tôt qui conduit à la Fromentale. Ici, on peut choisir entre 2 variantes, la première, par chemin découvert, la seconde par petit sentier en sous-bois.

Variante 1 : à la croix, repère 341, prendre la route qui contourne le hameau sur la gauche puis descendre le sen-

tier et 100 mètres plus loin, en obliquant à gauche, gagnez Pierre Saint-Martin. En remontant du ruisseau on arrive aux Grandes Bruyères.

Tout de suite, par un chemin de terre direction nord-est on arrive vers un groupe de maisons, c'est Maze. En reprenant la route goudronnée vers l'est on arrive à Verlieux qui est à 1,5 km de Maze.

Variante 2 : à la croix repère 341, continuer tout droit par un petit chemin de terre qui descend au ruisseau que l'on traverse à gué. A droite du gué prendre un sentier étroit qui remonte tout de suite sur la gauche dans le bois pour arriver à Verlieux 500 mètres plus loin.

Pour rejoindre Peaugres, la route est bien indiquée.

Jacques FROELICH



639

640



Quel pneumatique pour quel marché ?

1) Environnement pour un nouveau concept : "le pneu vert"

La production de pneumatiques de qualité : sécurité, longévité, confort, nécessite des moyens humains, techniques et financiers considérables que seuls les grands producteurs de pneumatiques ont la capacité de mobiliser dans un marché qui doit être hautement solvable.

De concentrations en concentrations, seuls trois groupes restent mondialement en compétition : Bridgestone Japon, Good Year USA, Michelin France.

Aujourd'hui, ils se partagent avec leurs filiales plus de 65% du marché mondial. Les autres producteurs ont été absorbés, ont disparu ou se contentent de marchés pour l'essentiel locaux, notamment dans les pays à faible solvabilité : ex-satellites de l'ex-URSS, Pakistan, Afrique...

L'élaboration d'un nouveau concept, mode de production ou nouveau type de pneumatiques (pneus radial, taille basse, increvables...) nécessite non seulement des moyens mais aussi du temps, 10 à 15 ans pour couvrir toutes les étapes : réflexion sur le concept, recherche, développement, production, comportant notamment en bout de chaîne des essais de longue durée sous toutes les latitudes et sur tous les terrains.

Ceux qui, contraints par la compétition, comme l'Allemand METZELER (*) ou l'Américain FIRESTONE (*) ont cru pouvoir brûler les étapes ou négliger la qualité en ont payé le prix.

Le pneumatique performant repose sur l'innovation, il s'adresse avant tout aux marchés des pays développés pour des raisons économiques mais également pour des conditions d'usage qui permettent de le valoriser : qualité du parc automobile et des routes.

Dans les pays en voie de développement, le parc automobile est vieux, mal entretenu et les routes sont en mauvais état ; le pneumatique est le plus souvent détruit rapidement par de mauvaises conditions d'utilisation et non par un usage prolongé.

C'est la raison pour laquelle un "*pneumatique silice*" au prix de revient plus élevé, mais qui offre en contrepartie consommation d'énergie réduite, dérive latérale diminuée, adhérence sur sol humide ou enneigé améliorée, sécurité accrue, n'a pas d'intérêt, et pour longtemps encore, dans les pays en voie de développement.

C'est pour ces raisons objectives que Rhône-Poulenc (aujourd'hui Rhodia Silice) a investi pour la production de "*la silice pneumatique*" sous forme de microperles en France et aux USA notamment, où les conditions d'usage (parc et routes) permettent de valoriser l'apport qualitatif de la silice.

2) La compétition Bridgestone, Good Year, Michelin

Beaucoup plus que son concurrent Degussa, également producteur de noir de carbone, et par la suite moins concerné, Rhône-Poulenc, dès le début des années 80 s'est beaucoup investi dans la recherche de nouveaux marchés pour ses silices précipitées et notamment pour pénétrer le marché du pneumatique : objectif ambitieux techniquement et économiquement, mais vital.

Les trois grands producteurs de pneumatiques sont régulièrement rencontrés : Michelin plus que Good Year ou Bridgestone pour, entre autres, des raisons de proximité et de politique d'innovation.

Bridgestone

Bridgestone, comme toute firme japonaise à l'époque, bien protégée sur son marché domestique équivalent au marché européen, s'intéresse peu à la silice qui nécessite des efforts importants pour une perspective incertaine.

En revanche, à compter du début des années 80, des relations de confiance s'établissent progressivement avec Good Year et plus encore avec Michelin considérés, à juste titre comme les locomotives.

Good Year

La collaboration de RP avec les deux pôles R et D du Luxembourg et d'Akron USA de Good Year s'est traduite à l'initiative de Good Year par la création d'une "task force" chargée d'animer et de coordonner les travaux communs de recherche pour le projet "*silice-pneumatique*".

Un peu plus tard, l'intérêt de GY pour les silices se concrétisera par de premiers essais semi-industriels au Luxembourg.

Cependant, les mauvais résultats financiers de GY en 85, confirmés au premier trimestre 86 (*) fragilisent l'entreprise. Cette fragilité ouvre la porte à une tentative d'OPA inamicale par le raider anglais J. Goldsmith (*).

La bataille est rude. Pour se défendre GY vend des actifs (*) et doit finalement faire "cadeau" à J. Goldsmith de 93 millions de \$ (*).

Le prix payé est lourd ; tout ce qui n'apporte pas une rentabilité immédiate est supprimé, les programmes R et D sont mis en sommeil, "*la task force*" et le programme "*silice-pneumatique*" sont abandonnés (rencontre RP-GY, Akron septembre 1986).

Cet abandon et ses conséquences mettront pour longtemps hors course Good Year pneumatiques, "victime" en 1991 des brevets Michelin (8) et de l'accord d'exclusivité RP-Michelin (cf. ci-après et -10-).

Il suffirait, disait-on à l'époque, de remplacer 10% du noir de carbone, 3 millions de tonnes, par de la silice, 300 000 tonnes de potentiel pour doubler son marché.

L'objectif semble cependant utopique. Face au noir de carbone, charge renforçante "reine" qui avait (presque) toutes les qualités, la silice avait, en apparence, (presque) tous les défauts. En outre, au "conservatisme" justifié des pneumatiquiers, (les erreurs se paient cher), s'ajoutent les problèmes économiques et encore plus redoutables, les problèmes techniques que génère la silice.

Face à ces difficultés, il faudra attendre le premier choc pétrolier pour que l'industrie du pneumatique s'intéresse davantage à la silice beaucoup moins tributaire du pétrole, qualitativement et quantitativement, que le noir de carbone, dépendant à 100% (matière première et énergie).

III°) Nouveau produit

Ce challenge, qui impose de faire mieux avec la silice qu'avec le noir de carbone seul, implique pour la R et D de Rhône-Poulenc, deux axes de recherche :

Mission du laboratoire caoutchouc :

- comprendre les mécanismes du renforcement par la silice et valoriser ses caractéristiques spécifiques face au noir de carbone
- élaborer des compositions optimales *silice/noir de carbone/caoutchouc* pour améliorer les performances des différentes parties d'un pneumatique : bande de roulement, flancs, épaulements, carcasse.

Mission du laboratoire pilote :

- maîtriser parfaitement les paramètres des procédés de production des silices (normes, contrôle en temps réel...)
- proposer un mode de présentation du produit fini "*non poussiérant*" conforme aux exigences qualitatives des pneumatiquiers. (5)

La forme "*micro-perles*", (brevet Jean-Louis Ray) répond totalement aux exigences rappelées ci-dessus. Si cette présentation était de loin la plus séduisante pour les pneumatiquiers, elle devenait, en revanche, pour le producteur de silice, une source supplémentaire de problèmes à résoudre.

Pour Rhône-Poulenc, à l'époque 3^e producteur mondial, engagé dans une compétition acharnée avec PPG, (USA) et surtout Degussa (Allemagne) l'enjeu était considérable : conquérir le marché du pneumatique ou céder son site de production.

IV°) Concrétisation d'une utopie

La synergie "*noir de carbone - silice*", notamment dans la bande de roulement d'un pneumatique, permet de réduire notablement la résistance au roulement et par

suite la consommation de carburant d'un véhicule. En outre, elle améliore la sécurité par une augmentation de l'adhérence sur sol mouillé, verglacé ou enneigé.

Non seulement la silice est complémentaire du noir de carbone, mais elle peut aussi le remplacer totalement et entrer dans la composition des différentes parties du pneumatique.

Depuis la décision de Rhône-Poulenc d'investir ce secteur (fin des années 70), jusqu'aux premiers contrats avec Michelin, (début des années 90), la confiance du directeur du site de Collonges (Paul Signoret) et du directeur du département (Aldo Salvador) a permis aux ingénieurs et à leurs équipes, en charge du projet "*Silice pour pneumatique*", d'atteindre l'objectif assigné.

Depuis le début des années 90, bien d'autres travaux ont conforté la place de la silice dans le marché du pneumatique dans la perspective de remplacer totalement le noir de carbone pour ne lui laisser, à terme, que le rôle de colorant. (6)

Ce nouveau challenge est en phase avec le développement durable et la raréfaction de la matière première fossile du noir de carbone : le pétrole. (7)

"Rhodia-Silice", entité en charge de ce marché est devenue aujourd'hui N° UN mondial avec ses implantations en France (Collonges-au-Mont-d'Or) en Corée, au Brésil, aux USA et en Chine.

(1) Nous avons globalisé en donnant les 4 familles de produits nécessaires à la compréhension.

(Formule type pour produit manufacturé de haute qualité)

(2) Composition complexe et variable, (adaptée à la nature des polymères et des charges), dont le rôle est de créer un réseau de liaisons, entre les chaînes de polymère, lors de la vulcanisation.

(3) Charges nobles, noirs de carbone et silices précipitées pulvérulentes qui confèrent à l'objet manufacturé : dureté, résistance à l'usure, résistance à la rupture ou encore résistance au déchirement.

(4) La densité apparente très faible de la silice (250 g/L soit 4 m³ / T), rend son coût de transport longue distance prohibitif par rapport à la production locale car le transport est facturé au volume occupé.

(5) Stockage-extraction des silos et transfert rapide (pneumatique notamment), précision des pesées (constance de qualité), absence de poussierage (hygiène), dispersion parfaite (propriétés mécaniques maximales).

(6) Le meilleur agent de protection contre la dégradation photo-chimique du caoutchouc.

(7) En revanche, la silice naturelle, matière première des silices précipitées est, après l'eau, le composé chimique le plus répandu sur notre planète (silices et dérivés représentent 90% de l'écorce terrestre).

Michelin

Michelin, pénalisé par un marché domestique modeste, s'est imposé mondialement :

- par une stratégie d'implantation ciblée en Europe, en Asie du sud-est et surtout en Amérique du nord (*)
- par une politique d'innovation s'appuyant sur une organisation interne privilégiant la collaboration très imbriquée entre les stades recherche, développement, production, marché. Cette politique assure à Michelin une prééminence qualitative, reconnue par ses clients comme par ses concurrents (*).

La gestation du *"pneu-silice"* lancée au début des années 80 s'est achevée une dizaine d'années plus tard par le dépôt d'un brevet Michelin en février 1991 (8), puis par le lancement du *"pneu vert"* et enfin par un accord d'exclusivité réciproque, RP fournisseur - Michelin client, de 5 ans pour *"la silice-pneumatique 165 MP"*.

Bien protégé par ce dispositif, récompense d'une politique d'innovation permanente et d'opportuniste judicieux, Michelin a pu, une fois de plus, distancer ses concurrents en combinant dans ce nouveau concept pneumatique : réduction de la consommation d'énergie (9) et amélioration du couple sécurité-longévité.

La réussite industrielle et commerciale du *"pneu-silice"*, aujourd'hui largement diffusé par Michelin sous le nom de *"Pneu Vert"* ou *"Energie Saver"* est le fruit d'un long travail de collaboration associant les compétences respectives de deux partenaires, MICHELIN (10) et RHODIA-SILICE, (11) respectivement N° 1 mondial dans leur domaine.

L'un et l'autre ont ainsi démontré que développement économique et développement durable n'étaient pas antagoniques.

Jean-Jules MACHURAT

Référence :

"La silice à Collonges, histoire d'un site" : cf. article Paul Signoret, bulletin ARARP n°49, page 2.

(*) Informations extraites d'articles de la presse nationale, de revues économiques ou de la presse spécialisée française et étrangère.

(8) Brevet européen n° 05001 227 B1 révoqué en juin 2002 à la suite d'une procédure engagée par Good Year, aujourd'hui revenu dans la compétition.

(9) En 1890, la résistance au roulement d'un pneumatique plein était de 30 kg/tonne, avec le pneu croisé elle est passée à 25 kg/tonne, puis en 1946 à 14 kg/tonne avec le pneu X et à 9 kg/tonne en 1992 (pneu silice), enfin récemment à 6,5 kg/tonne avec le pneu Michelin très basse résistance au roulement (TBRR).

(Source : Valeurs Actuelles 3/11/2006 page 84 - F. Mavel).

(10) "Les chiffres sont impressionnants. En 15 ans, les 570 millions de pneus verts vendus par Michelin dans le monde ont permis d'économiser 9 milliards de litres de carburant et d'éviter l'émission de plus de 22 millions de tonnes de CO₂." (Source le Figaro Economie).

(11) De 4^e producteur mondial en 1960 avec 6000 T/an de nominal, RP puis Rhodia Silice est devenu N°1 mondial avec une capacité de près de 400 000 tonnes en 2006.

