



(21) (A1) **2,316,736**
(22) 2000/07/31
(43) 2001/02/02

(72) BIDET, BERNARD, FR

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

(51) Int.Cl.⁷ B60C 1/00

(30) 1999/08/02 (99 10 110) FR

(54) **ENVELOPPE DE PNEUMATIQUE COMPORTANT UNE NAPPE
DE CARCASSE, UNE COUCHE ELASTOMERE INTERIEURE
ET UNE COUCHE ELASTOMERE DE RENFORT ENTRE
LADITE NAPPE ET LADITE COUCHE INTERIEURE**

(54) **TIRE COVER WITH A BODY PLY, AN INSIDE RUBBER LAYER
AND A REINFORCEMENT RUBBER LAYER BETWEEN THE
SAID PLY AND THE SAID INSIDE LAYER**

(57) La présente invention concerne une enveloppe de pneumatique comportant une nappe de carcasse, une couche élastomère intérieure et une couche élastomère de renfort entre ladite nappe et ladite couche intérieure. Une enveloppe selon l'invention est telle que ladite couche de renfort est constituée d'une composition de caoutchouc comprenant:
- une matrice élastomère comprenant au moins: un polyisoprène naturel ou synthétique avec en majorité des enchaînements cis- 1, 4, et un copolymère d'un ou plusieurs monomères à diènes conjugués et d'un ou plusieurs monomères vinylaromatiques, ledit copolymère étant tel que son taux D (en %) d'enchaînements diéniques -1,2 et son taux VA (en %) d'enchaînements vinylaromatiques satisfont à la fois aux quatre inégalités suivantes: (i) D > 60 - 1,75. VA (ii) D < 116 - 1,64. VA (iii) D > 10 (iv) VA > 10, et - du noir de carbone, selon un nombre de parties en poids pour cent parties dudit élastomère (pce) qui est compris entre 25 et 85 pce, ledit noir de carbone présentant des valeurs de structure DBP (en ml/100 g) et de surface spécifique BET (en m²/g) qui satisfont à l'inégalité: DBP < -0,88. BET + 190.

ABREGE

La présente invention concerne une enveloppe de pneumatique comportant une nappe de carcasse, une couche élastomère intérieure et une couche élastomère de renfort entre ladite nappe et ladite couche intérieure.

Une enveloppe selon l'invention est telle que ladite couche de renfort est constituée d'une composition de caoutchouc comprenant:

- une matrice élastomère comprenant au moins:

un polyisoprène naturel ou synthétique avec en majorité des enchaînements cis-1, 4, et un copolymère d'un ou plusieurs monomères à diènes conjugués et d'un ou plusieurs monomères vinylaromatiques, ledit copolymère étant tel que son taux D (en %) d'enchaînements diéniques -1,2 et son taux VA (en %) d'enchaînements vinylaromatiques satisfont à la fois aux quatre inégalités suivantes:

(i) $D \geq 60 - 1,75 \cdot VA$

(ii) $D \leq 116 - 1,64 \cdot VA$

(iii) $D > 10$

(iv) $VA > 10$,

et

- du noir de carbone, selon un nombre de parties en poids pour cent parties dudit élastomère (pce) qui est compris entre 25 et 85 pce,

ledit noir de carbone présentant des valeurs de structure DBP (en ml/100 g) et de surface spécifique BET (en m^2/g) qui satisfont à l'inégalité: $DBP \leq -0,88 \cdot BET + 190$.

ENVELOPPE DE PNEUMATIQUE COMPORTANT UNE NAPPE DE CARCASSE,
UNE COUCHE ÉLASTOMÈRE INTÉRIEURE ET UNE COUCHE ÉLASTOMÈRE
DE RENFORT ENTRE LADITE NAPPE ET LADITE COUCHE INTÉRIEURE

La présente invention concerne une enveloppe de pneumatique comportant une nappe de carcasse, une couche élastomère intérieure pour l'étanchéité vis-à-vis des gaz de gonflage et une couche élastomère de renfort entre ladite nappe et ladite couche intérieure. L'invention s'applique notamment à des enveloppes de structure radiale pour véhicules à moteur portant de lourdes charges, en particulier pour véhicules poids lourds et génie civil.

10 Il est connu de l'homme de l'art qu'une enveloppe de pneumatique à carcasse radiale pour véhicule à moteur portant de lourdes charges présente une ossature comportant les éléments suivants:

- une ou plusieurs tringles en zone basse des flancs,
- une armature de carcasse allant d'une tringle à l'autre et comprenant une nappe de carcasse radialement et axialement à l'extérieur de ladite couche intérieure, ladite nappe étant constituée de fils métalliques enrobés d'une couche élastomère, et
- une armature de sommet qui est radialement située à l'extérieur de ladite armature de carcasse et qui comporte au moins deux nappes de sommet.

20 Cette ossature est consolidée et protégée par des couches élastomères disposées de part et d'autre de la nappe carcasse, cela de la manière suivante.

Axialement à l'extérieur de la nappe de carcasse, les flancs assurent une fonction de renforcement de l'armature de carcasse et une protection contre les agressions mécaniques et/ou chimiques auxquelles est soumise la nappe carcasse.

Axialement et radialement à l'intérieur de la nappe de carcasse, est prévue une couche élastomère intérieure définissant la face radialement interne de l'enveloppe. Cette couche intérieure est prévue suffisamment étanche vis-à-vis des gaz de gonflage, pour maintenir en roulage la pression de gonflage à l'intérieur de l'enveloppe et, par conséquent, pour protéger la nappe de carcasse de la migration des gaz de gonflage qui sont sous forte pression, en particulier de l'oxygène.

30 Cette couche intérieure d'étanchéité est généralement constituée d'une composition à base de caoutchouc butyl halogéné.

Pour renforcer davantage cette couche intérieure et, par conséquent, la nappe de carcasse, il est connu de prévoir une couche élastomère de renfort entre ladite nappe de

carcasse et ladite couche intérieure. Cette couche de renfort assure la liaison mécanique avec la couche intérieure, et elle est également destinée à délocaliser partiellement les efforts subis par l'armature de carcasse.

Cette couche de renfort a également pour effet de protéger davantage la nappe de carcasse des agressions précitées, telles que la diffusion de l'oxygène, pour que ladite nappe conserve ses caractéristiques d'origine le plus longtemps possible et, par conséquent, pour augmenter la durée de vie de l'enveloppe et éventuellement le nombre de ses rechapages.

Il est essentiel que cette couche intermédiaire de renfort présente une compatibilité et, par conséquent, une liaison mécanique satisfaisantes, d'une part, avec la couche intérieure et, 10 d'autre part, avec la nappe de carcasse pour éviter un décollement lors du roulage.

A cet effet, l'homme de l'art est naturellement conduit à utiliser, pour la couche intermédiaire de renfort, une composition proche de celle de la nappe de carcasse, pour que les constituants de type promoteurs d'adhésion élastomère-fils métalliques de ladite nappe ne migrent vers les couches voisines, et pour que des constituants de ces couches voisines qui 15 seraient susceptibles de nuire à ladite adhésion ne migrent pas en retour vers la nappe carcasse.

Lorsque les compositions précitées sont très voisines et ont la même base élastomère, en l'absence de gradient de concentration et de différence de solubilité, il n'y a pas possibilité de migration de ces constituants.

20 Il est également connu de l'homme de l'art qu'une diminution de la température des mélanges internes en roulage augmente leur durée de vie, par ralentissement de leur vieillissement thermique et thermooxydant.

Parmi les différentes possibilités pour réaliser cette diminution de température en roulage, en dehors du domaine de l'architecture du pneumatique, on peut utiliser des 25 compositions peu hystéritiques ou bien diminuer l'épaisseur de l'enveloppe pour favoriser l'évacuation de la chaleur vers la surface externe, avec comme avantage de diminuer la masse suspendue du véhicule.

Cependant, pour que la couche intermédiaire de renfort puisse être efficace en tant qu'élément de renforcement de la nappe de carcasse et en tant que barrière à l'oxygène vis-à-vis de la nappe de carcasse, l'enveloppe doit avoir une épaisseur suffisamment élevée, cela 30 favorisant également la consommation de l'oxygène ayant migré à travers la couche intérieure.

A l'inverse, si une élévation de la température des mélanges internes en roulage favorise cet effet de barrière à l'oxygène, elle favorise également la migration précitée de l'oxygène, d'où un résultat final quasiment imprévisible pour l'homme de l'art.

5 En résumé, la couche intermédiaire de renfort doit assurer les fonctions principales suivantes:

- supporter sans dommage lors de la confection de l'enveloppe les forts allongements subis à cru au cours de la phase de conformation, ce qui implique une cohésion à cru élevée,

10 - contribuer au renforcement de la nappe de carcasse, aussi bien à cru qu'à cuit lors du roulage, en supportant une partie des efforts mécaniques, par une délocalisation des efforts que subit ladite nappe,

- assurer la liaison mécanique entre la nappe de carcasse, généralement à base de caoutchouc naturel et la couche intérieure, généralement à base de caoutchouc de type butyl halogéné,

15 - ne pas altérer la composition de la nappe de carcasse avant, pendant ou après la vulcanisation, par une composition insuffisamment proche de celle de ladite nappe,

- être une barrière à la migration de l'oxygène ayant traversé la couche intérieure.

Pour limiter la migration d'oxygène à travers la couche intermédiaire de renfort, 20 l'homme de l'art peut agir de nombreuses manières, consistant par exemple à:

a) augmenter l'épaisseur de cette couche de renfort, mais avec comme inconvénients une augmentation de la masse et du prix de revient de l'enveloppe, et une élévation de l'échauffement en roulage des mélanges internes,

25 b) diminuer la pression partielle d'oxygène dans l'espace intérieur de l'enveloppe en la gonflant avec un air appauvri en oxygène, comme décrit par exemple dans le document de brevet JP-A-10 258 604, ou bien en pourvoyant la roue d'un moyen pour absorber l'oxygène, comme décrit dans le document de brevet JP-A-08 230 421,

30 c) fixer l'oxygène dans la couche intermédiaire de renfort en diminuant le taux d'agent anti-oxydant, mais ce qui ne va pas dans le sens d'une durée de vie élevée de l'armature de carcasse,

d) utiliser, comme indiqué dans ENCYCLOPEDIA KIRK-OTHMER, third edition, Wiley, volume 3, page 483 au chapitre « barrier polymers », un polymère moins perméable à l'oxygène en augmentant sa température de transition vitreuse T_g , sa polarité, sa cristallinité, sa rigidité de chaîne, son degré de compacité (ordre, symétrie), ou bien encore en utilisant au taux le plus élevé possible une charge grossière et/ou lamellaire interagissant de manière satisfaisante avec l'élastomère (utilisation éventuelle d'un agent de couplage charge-élastomère). Cependant, ce taux de charge est limité par les impératifs de mise en oeuvre et de tenue à la fatigue sous sollicitations répétées.

10 Le but de la présente invention est d'améliorer la durée de vie d'enveloppes de pneumatique supportant de lourdes charges.

L'homme de l'art qui souhaite atteindre ce but peut agir sur de nombreux paramètres physiques, chimiques et physicochimiques, mais il doit aussi prendre en compte en particulier les impératifs de résistance au roulement, de masse et de prix de revient des enveloppes.

15 Pour ce faire, il doit nécessairement procéder à des essais de roulage sur véhicule qui sont longs, coûteux et dont les résultats sont pratiquement imprévisibles, car le nombre de paramètres à considérer et les interactions entre ces derniers sont très élevés et connus de manière imparfaite.

20 Au cours des nombreux essais effectués, la demanderesse a découvert de façon imprévisible qu'une enveloppe de pneumatique, dont la composition de la couche intermédiaire de renfort comprend les éléments suivants, permet d'atteindre ce but:

- une matrice élastomère comprenant au moins:

25 un polyisoprène naturel ou synthétique dont les enchaînements comprennent en majorité des enchaînements cis-1, 4, et

un copolymère d'un ou plusieurs monomères à diènes conjugués et d'un ou plusieurs monomères vinylaromatiques, ledit copolymère étant tel que son taux D (en %) d'enchaînements diéniques -1,2 et son taux VA (en %) d'enchaînements vinylaromatiques 30 satisfont à la fois aux quatre inégalités suivantes:

(i) $D \geq 60 - 1,75 \cdot VA$

(ii) $D \leq 116 - 1,64 \cdot VA$

(iii) $D > 10$

(iv) $VA > 10$,

5 et

- du noir de carbone, selon un nombre de parties en poids pour cent parties dudit élastomère (pce) qui est compris entre 25 et 85 pce,

ledit noir de carbone présentant des valeurs de structure DBP (en ml/100 g) et de surface spécifique BET (en m^2/g) qui satisfont à l'inégalité suivante:

10 $DBP \leq -0,88 \cdot BET + 190$.

La mesure de la structure DBP du noir de carbone est effectuée de manière connue en utilisant l'huile de dibutyl phthalate. Quant à la mesure de la surface spécifique BET, elle est effectuée selon la méthode de BRUNAUER, EMMET et TELLER décrite dans « The Journal of the American Chemical Society », vol. 60, page 309, février 1938, correspondant à la norme 15 NFT 45007 de novembre 1987.

De préférence,

20 - pour ladite matrice élastomère, le taux d'enchaînements cis-1,4 dudit polyisoprène est supérieur à 80 %, et ledit copolymère est préparé en solution à partir d'un ou plusieurs monomères à diènes conjugués choisis parmi le butadiène et/ou l'isoprène, et à partir d'un ou plusieurs monomères vinylaromatiques choisis parmi le styrène et/ou l' α -méthylstyrène,

ledit copolymère étant tel que lesdits taux d'enchaînements D et VA satisfont à la fois aux quatre inégalités suivantes:

25 (i) $D \geq 66 - 1,58 \cdot VA$

(ii) $D \leq 124 - 1,71 \cdot VA$

(iii) $D > 10$

(iv) $VA > 10$,

et,

- pour ledit noir de carbone, les valeurs de structure DBP (en ml/ 100g) et de surface spécifique BET (en m^2/g) satisfont à l'inégalité suivante:

$$\text{DBP} \leq -0,88 \cdot \text{BET} + 185.$$

5 Egalement à titre préférentiel, ladite matrice élastomère comprend ledit polyisoprène selon une quantité comprise entre 10 et 90 pce, et ledit copolymère selon une quantité comprise entre 90 et 10 pce.

10 Et à titre encore plus préférentiel, ladite matrice élastomère comprend ledit polyisoprène selon une quantité comprise entre 15 et 85 pce, et ledit copolymère selon une quantité comprise entre 85 et 15 pce.

15 Bien entendu, ledit polyisoprène et/ou ledit copolymère peuvent être couplés et/ou étoilés ou encore fonctionnalisés, avec un agent de couplage et/ou d'étoilage ou de fonctionnalisation.

20 Selon une autre caractéristique de l'invention, ladite composition comprend également, selon une quantité inférieure à 50 pce, au moins une charge claire renforçante, préférentiellement de la silice et/ou de l'alumine, pourvue en surface de fonctions SiOH et/ou AlOH ou bien, toujours selon une quantité inférieure à 50 pce, du noir de carbone pourvu en surface desdites fonctions SiOH et/ou AlOH.

Les charges claires préférentielles que sont la silice et/ou l'alumine pourvues des fonctions précitées sont de préférence caractérisées par une surface spécifique BET comprise entre 30 et 240 m^2/g , et il peut s'agir d'une silice précipitée ou pyrogénée, d'une alumine ou d'un silico-aluminate.

25 Le noir de carbone pourvu des fonctions précitées peut être modifié à cet effet, soit au cours de la synthèse par addition d'un composé du silicium et/ou de l'aluminium à l'huile d'alimentation du four, soit après la synthèse par addition d'un acide à une suspension aqueuse de noir de carbone dans une solution de silicate et/ou d'aluminate de métal alcalin, de manière à recouvrir au moins partiellement de fonctions SiOH et/ou AlOH la surface du noir de carbone.

5 Comme exemples non limitatifs de charges duales à base de noir de carbone et de silice avec en surface des fonctions SiOH et/ou AlOH, on peut citer les charges de type CSDPF (carbon silica dual phase filler) qui sont décrites dans la conférence n° 24 du Meeting ACS, Rubber Division, Anaheim, California, 6-9 mai 1997, ainsi que celles mentionnées dans le document de brevet EP-A-799 854 et dans le document de brevet WO-A-96/037447.

10 On notera que, dans le but d'améliorer la mise en oeuvre et/ou d'abaisser le coût des compositions de couche de renfort selon l'invention, cela sans que les caractéristiques d'hystérèse et de cohésion soient fondamentalement modifiées, on peut remplacer partiellement la charge ou les coupages de charge renforçantes précédemment décrits par une charge dont le degré renforçant est moindre, par exemple un carbonate de calcium broyé ou précipité, un kaolin, à condition de remplacer x pce de charge renforçante par $x+5$ pce de charge moins renforçante, x étant inférieur à 15 pce.

15 Ladite composition peut comprendre également:

- 1 à 5 pce d'un agent anti-oxydant constitué d'une paraphénylène diamine, par exemple la N-(1, 3-diméthyl butyl)-N'-phényl-p-phénylène diamine, et/ou

20 - 0,03 à 3 pce d'un sel métallique, qui est choisi parmi des sels organiques, tels que ceux décrits dans le document de brevet FR-A-2 770 848 au nom de la demanderesse, et des sels tels que les hydroxydes de cobalt, de nickel et fer, et/ou

- de l'acide stéarique selon une quantité inférieure à 2 pce, et/ou
- de l'oxyde de zinc selon une quantité supérieure à 2 pce, et/ou
- 1 à 6 pce de soufre.

25 Selon une autre caractéristique de l'invention, ladite couche élastomère de renfort présente une épaisseur comprise entre 1 mm et 4 mm.

30

Les compositions de couche de renfort selon l'invention peuvent réticuler sous l'action du soufre, des peroxydes, ou des bismaléïmides avec ou sans soufre. Elles peuvent également contenir les autres constituants habituellement utilisés dans les mélanges de caoutchouc, comme des plastifiants, des pigments, des anti-oxydants, des accélérateurs de réticulation tels que les dérivés du benzothiazole et la diphénylguanidine.

Ces compositions selon l'invention peuvent être préparées selon les procédés connus de travail thermo-mécanique des constituants comprenant une ou plusieurs étapes.

On peut par exemple les obtenir par un travail thermo-mécanique réalisé en une seule 5 étape dans un mélangeur interne, avec une vitesse de rotation des palettes de 50 tours par minute, étape qui dure alors de 3 à 7 minutes, suivie d'une étape de finition effectuée à environ 80° C.

On peut également les obtenir par un travail thermo-mécanique réalisé en deux étapes dans un mélangeur interne, étapes qui durent respectivement 3 à 5 minutes et 2 à 4 minutes, et 10 qui sont suivies d'une étape de finition également effectuée à environ 80° C. Dans le cas d'une composition réticulée au soufre, on incorpore le soufre et les accélérateurs de vulcanisation pendant cette étape de finition.

Les caractéristiques précitées de la présente invention, ainsi que d'autres, seront mieux 15 comprises à la lecture de la description suivante de plusieurs exemples de réalisation de l'invention, donnés à titre illustratif et non limitatif.

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

20

Viscosité Mooney

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

Rhéométrie

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

30

Mesures d'allongement

On mesure les modules d'allongement à 10 % (MA10) et à 100 % (MA100) selon la norme ISO 37-1977.

5 Indices de cassage Scott

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

Indices de déchirabilité

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

Pertes hystérotiques

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

Durée de vie d'une armature de carcasse

20 Dans un test de roulage sur volant, on note le kilométrage parcouru par l'enveloppe à tester et par l'enveloppe témoin, dès qu'une avarie est détectée. Cette durée de vie est exprimée en valeur relative, avec une base 100 correspondant à une enveloppe témoin.

Test de roulage sur route

25 Dans ce test de roulage réel sur route, on mesure la force de rupture des fils de la nappe de carcasse de l'enveloppe à tester et de l'enveloppe témoin ayant parcouru le même nombre de kilomètres sur le même véhicule, après décorticage et sans attendre l'apparition d'une avarie de l'enveloppe, et dans les zones soumises aux plus fortes contraintes, c'est-à-dire en zone basse et au niveau de l'épaule.

30 Le résultat de ce test est exprimé en valeur relative de la force de rupture, avec une base 100 correspondant à l'enveloppe témoin.

EXAMPLE 1

Cet exemple a pour but de comparer les performances obtenues sur des enveloppes 5 dont les compositions de couche de renfort sont conformes à l'invention, avec celles obtenues pour une composition témoin de couche de renfort qui est représentative de l'état de la technique connu.

Ces compositions, qui dans cet exemple sont toutes vulcanisables au soufre, sont détaillées dans le tableau 1 ci-après. Il s'agit:

- 10 - dans le cas de l'essai 1, d'une composition témoin à base de caoutchouc naturel,
- dans le cas de l'essai 2, d'une composition non conforme à l'invention à base d'un copolymère de styrène et de butadiène préparé en solution (en abrégé: SBR A solution), et
- dans le cas des essais 3, 4, 5 et 6, de compositions selon l'invention à base d'une matrice élastomère constituée de coupages de caoutchouc naturel et dudit SBR A (en abrégé:
15 NR-SBR A solution), dans lesquelles on fait varier la nature de l'huile d'extension.

Dans cet exemple:

On utilise un caoutchouc naturel peptisé qui présente une valeur de Mooney ML (1+4) à 100° C égale à 60.

On utilise un polymère SBR A solution qui présente une valeur de Mooney égale à 54, 20 un taux d'enchaînements -1,2 égal à 24 % et un taux d'enchaînements styrénique égal à 40 %.

On utilise à titre d'agent anti-oxydant la N-(1,3-diméthyl butyl)-N'-phényl-p-phénylène diamine.

On utilise à titre de sel métallique un résinate de cobalt, avec un taux exprimé en pce de cobalt.

25 Les compositions sont obtenues par addition de tous les constituants, sauf le soufre soluble et les agents accélérateurs de vulcanisation, au moyen d'un travail thermo-mécanique en une seule étape qui dure environ 4 minutes, avec une vitesse de rotation des palettes de 50 tours par minute jusqu'à atteindre une température de tombée de 170° C, suivie d'une étape de 30 finition effectuée à 80° C, pendant laquelle sont incorporés le soufre et les agents accélérateurs de vulcanisation.

- 11 -

Tableau 1

5

Composition	Essai 1 témoin	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	Essai 6
Caoutchouc naturel	100		50	20	20	20
SBR A		100	50	80	80	80
N326	50					
N772		65	65	65	65	65
ZnO	6	6	6	6	6	6
Acide stéarique	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Antioxydant	2	2	2	2	2	2
Huile aromatique		18,75	18,75	18,75	10	
Huile de paraffine						10
% Co	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
soufre soluble	5	5	5	5	5	5
TBBS	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6

où TBBS est la t-Butylbenzothiazole sulfénamide.

10 La vulcanisation est effectuée à 140° C pendant un temps suffisant pour atteindre 99 % de la valeur du couple maximum, mesurée au rhéomètre.

On compare entre elles les propriétés de ces six compositions. Les résultats sont consignés dans le tableau 2 ci-après.

15

20

Tableau 2

	Essai 1 témoin	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	Essai 6
Mooney ML (1+4)	74	67	70	67	70	70
To	5	17	10	13	15	15
T99	47	164	125	150	150	140
MA10	5,6	3,7	4,5	4,3	4,6	4,2
MA100	2,6	2,0	2,5	2,4	2,6	2,6
PH à 60°	18	18	17,5	18	16	15
Cassage à 100°C						
FR en MPa	16	17	18	17	15	15
AR en %	510	510	550	480	300	340
Déchirabilité						
FRD en MPa	22	24	25	22	32	26
ARD en %	94	132	135	110	133	116
Roulage volant						
Durée de vie du pneu	100	(*)	120	160	190	160
Roulage sur route						
FR des fils zone basse	100	(*)	105	115	125	115
FR des fils zone épaule	100	(*)	105	110	120	110

5 (*) Les enveloppes avec une composition de couche de renfort constituée de SBR A solution pur n'ont pas pu être testées en roulage, en raison des défauts que présente dans ce cas la nappe de carcasse.

10 On notera que pour les compositions selon l'invention correspondant aux essais 3, 4, 5 et 6, c'est-à-dire qui comprennent des coupages de caoutchouc naturel avec du SBR A solution, les performances en roulage sont nettement améliorées par rapport à celles de la composition témoin.

EXAMPLE 2

Cet exemple a pour but de comparer les performances obtenues sur des enveloppes dont les compositions de couche de renfort sont conformes ou non à l'invention, avec celles obtenues pour une composition témoin représentative de l'état de la technique connu.

5 Ces compositions, qui dans cet exemple sont toutes vulcanisables au soufre, sont détaillées dans le tableau 3 ci-après. Il s'agit:

- dans le cas de l'essai 7, d'une composition témoin à base de caoutchouc naturel,
- dans le cas de l'essai 8, d'une composition non conforme à l'invention en raison de la 10 nature du noir de carbone qu'elle comprend,
- dans le cas des essais 9 et 10, de compositions selon l'invention.

Dans cet exemple:

On utilise un polymère SBR B solution, dont la valeur de Mooney ML (1+4) à 100° est égale à 54, dont le taux d'enchaînements -1,2 est de 24 % et dont le taux d'enchaînements 15 styréniques est de 26 %.

On utilise un sel de fer à base d'hydroxyde de fer, avec un taux exprimé en pce de fer métallique.

20 Les compositions sont obtenues par addition de tous les constituants, sauf le soufre soluble et les agents accélérateurs de vulcanisation, comme dans l'exemple 1.

La vulcanisation est également effectuée à 140° C pendant un temps suffisant pour atteindre 99 % de la valeur du couple maximum, mesurée au rhéomètre.

25 On compare entre elles les propriétés des quatre compositions testées. Les résultats sont consignés dans le tableau 4 ci-après.

On notera que pour le témoin (essai 7) et la composition non conforme (essai 8), les performances obtenues sont inférieures à celles des compositions de l'invention (essais 9 et 10).

- 14 -

Tableau 3

Composition	Essai 7 témoin	Essai 8	Essai 9	Essai 10
Caoutchouc naturel	100	70	20	20
SBR A			80	80
SBR B		30		
N326				50
N375		45		
N772	45		45	
ZnO	7,5	5	7,5	7,5
Acide stéarique	1,0	0,5	1,0	1,0
Antioxydant	2	2	2	2
Co métal (pce)		0,2		0,2
Fe métal	0,02		0,02	
soufre soluble	4,5	4,5	4,5	4,5
TBBS	0,7	0,6	0,7	0,7

Tableau 4

5

Composition	Essai 7 témoin	Essai 8	Essai 9	Essai 10
Mooney ML (1+4)	65	75	70	67
To	6	5	10	6
T99	29	51	125	55
MA10	3,5	5,6	4,5	5,5
MA100	2,1	2,8	2,5	2,7
PH à 60°	5	20	17,5	19
Cassage à 100° C				
FR en MPa	17	12,4	18	14
AR en %	550	357	550	380
Déchirabilité				
FRD en MPa	17	17	25	22
ARD en %	83	82	135	90
Roulage volant				
Durée de vie du pneu	100	85	130	110
Roulage sur route				
FR des fils zone basse	100	95	110	102
FR des fils zone épaule	100	95	110	105

En résumé, la durée de vie d'une enveloppe comportant une armature de carcasse caractérisée par une composition selon l'invention pour la couche intermédiaire de renfort, cela avant apparition d'un dommage notable, est supérieure à celle des compositions connues d'au moins 20 %, et parfois de plus de 50%.

REVENDICATIONS

1) Enveloppe de pneumatique comportant:

- une nappe de carcasse à base de fils métalliques et d'une couche élastomère de

5 carcasse enrobant lesdits fils,

- une couche élastomère intérieure qui définit la face radialement interne de ladite enveloppe et qui est destinée à protéger ladite nappe de carcasse de la diffusion d'air provenant de l'espace intérieur de ladite enveloppe, et

10 - une couche élastomère de renfort qui est située entre ladite nappe de carcasse et ladite couche intérieure et qui est constituée d'une composition de caoutchouc,

caractérisée en ce que ladite composition comprend:

- une matrice élastomère comprenant au moins:

un polyisoprène naturel ou synthétique dont les enchaînements comprennent en majorité des enchaînements cis-1, 4, et

15 un copolymère d'un ou plusieurs monomères à diènes conjugués et d'un ou plusieurs monomères vinylaromatiques, ledit copolymère étant tel que son taux D (en %) d'enchaînements diéniques -1,2 et son taux VA (en %) d'enchaînements vinylaromatiques satisfont à la fois aux quatre inégalités suivantes:

(i) $D \geq 60 - 1,75 \cdot VA$

20 (ii) $D \leq 116 - 1,64 \cdot VA$

(iii) $D > 10$

(iv) $VA > 10$,

et

25 - du noir de carbone, selon un nombre de parties en poids pour cent parties dudit élastomère (pce) qui est compris entre 25 et 85 pce,

ledit noir de carbone présentant des valeurs de structure DBP (en ml/100 g) et de surface spécifique BET (en m^2/g) qui satisfont à l'inégalité suivante:

$DBP \leq -0,88 \cdot BET + 190$.

2) Enveloppe de pneumatique selon la revendication 1, caractérisée en ce que:

- pour ladite matrice élastomère, le taux d'enchaînements cis-1,4 dudit polyisoprène est supérieur à 80 %, et ledit copolymère est préparé en solution à partir d'un ou plusieurs monomères à diènes conjugués choisis parmi le butadiène et/ou l'isoprène, et à partir d'un ou plusieurs monomères vinylaromatiques choisi parmi le styrène et/ou l' α -méthylstyrène,

5 ledit copolymère étant tel que lesdits taux d'enchaînements D et VA satisfont à la fois aux quatre inégalités suivantes:

(i) $D \geq 66 - 1,58 \cdot VA$

(ii) $D \leq 124 - 1,71 \cdot VA$

10 (iii) $D > 10$

(iv) $VA > 10$,

et en ce que

- pour ledit noir de carbone, les valeurs de structure DBP (en ml/ 100g) et de surface spécifique BET (en m^2/g) satisfont à l'inégalité suivante:

15 $DBP \leq -0,88 \cdot BET + 185$.

3) Enveloppe de pneumatique selon une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que ladite composition comprend également, selon une quantité inférieure à 50 pce, au moins une charge claire renforçante comprenant de la silice et/ou de l'alumine, de surface spécifique BET comprise entre $30 \text{ m}^2/g$ et $240 \text{ m}^2/g$, ladite charge étant pourvue en surface de fonctions SiOH et/ou AlOH,

20 4) Enveloppe de pneumatique selon une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que ladite composition comprend également, selon une quantité inférieure à 50 pce, du noir de carbone pourvu en surface de fonctions SiOH et/ou AlOH.

25 5) Enveloppe de pneumatique selon une des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite composition comprend également 1 à 5 pce d'un agent anti-oxydant constitué d'une paraphénylène diamine.

6) Enveloppe de pneumatique selon une des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite composition comprend également 0,03 à 3 pce d'un sel métallique, qui est choisi parmi les sels organiques et les hydroxydes de cobalt, de nickel et fer.

5 7) Enveloppe de pneumatique selon une des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite composition comprend également de l'acide stéarique selon une quantité inférieure à 2 pce.

10 8) Enveloppe de pneumatique selon une des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite composition comprend également de l'oxyde de zinc selon une quantité supérieure à 2 pce.

15 9) Enveloppe de pneumatique selon une des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite composition comprend également 1 à 6 pce de soufre.

10) Enveloppe de pneumatique selon une des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite couche élastomère de renfort présente une épaisseur comprise entre 1 mm et 4 mm.