(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** ***3 089 149***

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **18 72243**

(51) Int Cl[8] : ***B 32 B 7/12*** *(2019.01), B 60 C 1/00, B 29 C 73/20, B 32 B 25/16, 25/12, 25/18, C 08 L 25/10, C 08 F 212/08, C 08 L 91/00, C 07 C 409/00, B 01 F 1/00*

(12) DEMANDE DE CERTIFICAT D'UTILITE A3

(22) **Date de dépôt :** 03.12.18.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 05.06.20 Bulletin 20/23.

(56) **Les certificats d'utilité ne sont pas soumis à la procédure de rapport de recherche.**

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

◯ **Demande(s) d'extension :**

(71) **Demandeur(s) :** *COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** FERRAND Thomas et PAGANO Salvatore.

(73) **Titulaire(s) :** COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite.

(74) **Mandataire(s) :** MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN.

(54) STRATIFIÉ COMPRENANT UNE COUCHE DE LIAISON COMPRENANT UN INITIATEUR RADICALAIRE.

(57) L'invention concerne un stratifié pour objet pneumatique comprenant au moins une couche étanche aux gaz de gonflages, une couche de liaison constituée d'une composition à base d'au moins un initiateur radicalaire choisi parmi les composés peroxo, azo, et hydrazydes, une couche auto-obturante, ladite couche de liaison étant disposée entre ladite couche étanche aux gaz de gonflage et ladite couche auto-obturante.

FR 3 089 149 - A3

Description

Titre de l'invention : STRATIFIÉ COMPRENANT UNE COUCHE DE LIAISON COMPRENANT UN INITIATEUR RADICALAIRE

Domaine technique

[0001] La présente invention est relative à un stratifié pour objet pneumatique et son procédé de préparation.

Technique antérieure

[0002] De manière générale, un objet pneumatique tel qu'un bandage pneumatique comprend une couche interne d'étanchéité délimitant son volume interne. Cette couche comprend généralement une composition à base de caoutchouc butyle connue pour être imperméable aux gaz de gonflage tel que l'air.

[0003] Lors de son utilisation, l'objet pneumatique peut subir une perforation suite à la pénétration d'un objet perforant, par exemple un clou ou une vis. Cette perforation entraîne une fuite des gaz de gonflage. La perte de pression consécutive à cette perforation rend l'objet pneumatique inutilisable. Dans le cas d'un bandage pneumatique, une perforation entraine la mise à plat du bandage, l'arrêt du véhicule et le remplacement de la roue concernée par une roue de secours.

[0004] Afin de résoudre ce problème de crevaison, une des nombreuses solutions existantes consiste à ajouter sur la paroi interne de l'objet pneumatique une couche supplémentaire d'une composition relativement souple et pouvant fluer facilement. Ainsi lors d'une perforation, la composition de la couche supplémentaire, en raison de sa souplesse et de sa capacité à fluer facilement, pénètre dans la perforation, referme cette perforation et évite la perte de pression consécutive à cette perforation. Une telle composition est dite auto-obturante (ou « self-sealing » en anglais).

[0005] Les compositions auto-obturantes sont généralement associées à la couche interne d'étanchéité lors de la confection de l'objet pneumatique en utilisant une couche de liaison entre ces deux couches. L'assemblage de ces couches forme un stratifié élastomérique. Le document WO 2009/156049 décrit, par exemple, un stratifié élastomère multicouche étanche à l'air et anti-crevaison comportant trois couches, une première couche étanche à l'air à base de caoutchouc butyle, une couche de liaison constituée d'un élastomère SIS (élastomère thermoplastique styrène/isobutylène/styrène) et une couche auto-obturante constituée d'un élastomère SEBS (élastomère thermoplastique styrène/éthylène/butylène/styrène) et de 550 pce d'huile d'extension. Une excellente adhésion de la couche auto-obturante à l'intérieur de l'objet pneumatique est obtenue, mais la fabrication du stratifié nécessite de produire une couche de liaison de forme adaptée avec, par exemple, une filière d'extrusion.

[0006] Ainsi, il existe un besoin de simplifier le procédé de fabrication d'un stratifié comprenant une couche étanche aux gaz de gonflage et une couche auto-obturante tout en cherchant à améliorer l'adhésion de la couche auto-obturante à l'intérieur de l'objet pneumatique.

[0007] Poursuivant ses recherches, la demanderesse a découvert une composition de couche de liaison permettant une excellente adhésion pouvant être appliquée de manière très simple.

[0008] L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière de la description et des exemples de réalisation.

Description des modes de réalisation

[0009] L'invention décrite en détails ci-après a pour objet au moins l'un des objets énumérés aux points suivants :

[0010] 1. Un stratifié pour objet pneumatique comprenant au moins :
- une couche étanche aux gaz de gonflages constituée d'une composition à base de 50 à 100 pce d'au moins un élastomère diénique et au moins un système de réticulation ;
- une couche de liaison constituée d'une composition à base d'au moins un initiateur radicalaire choisi parmi les composés peroxo, azo, et hydrazydes ;
- une couche auto-obturante constituée d'une composition à base de 50 à 100 pce d'au moins un élastomère thermoplastique styrénique et d'au moins 140 pce d'une huile d'extension ;

ladite couche de liaison étant disposée entre ladite couche étanche aux gaz de gonflage et ladite couche auto-obturante.

2. Un stratifié selon le point précédent, dans lequel l'élastomère diénique de la composition de la couche étanche aux gaz de gonflage est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes de synthèse, le caoutchouc naturel, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

3. Un stratifié selon le point précédent, dans lequel l'élastomère diénique de la composition de la couche étanche aux gaz de gonflage est choisi dans le groupe constitué par les copolymères d'isoprène et d'isobutène, les copolymères halogénés d'isoprène et d'isobutène, et les mélanges de ces copolymères.

4. Un stratifié selon l'un quelconque des points précédents, dans lequel la composition de la couche étanche aux gaz de gonflage comprend en outre une charge renforçante.

5. Un stratifié selon l'un quelconque des points précédents, dans lequel la com-

position de la couche étanche aux gaz de gonflage comprend en outre une charge non-renforçante.

6. Un stratifié selon l'un quelconque des points précédents, dans lequel la composition de la couche de liaison comprend également au moins un élastomère thermoplastique styrénique.

7. Un stratifié selon le point précédent, dans lequel l'élastomère thermoplastique styrénique de la composition de la couche de liaison est choisi dans le groupe constitué par les élastomères thermoplastiques styréniques SBS, SIS, SIBS, SEBS, SEPS, SEEPS, et les mélanges de ces élastomères, et préférentiellement choisi dans le groupe constitué par les élastomères thermoplastiques SIBS, SEBS, et leurs mélanges.

8. Un stratifié selon l'un quelconque des points précédents, dans lequel l'initiateur radicalaire de la composition de la couche de liaison est choisi dans le groupe constitué par les composés peroxo et leurs mélanges, préférentiellement parmi le dicumyle peroxyde, le 2,5-bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane, le 2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexane, et leurs mélanges.

9. Un stratifié selon l'un quelconque des points précédents, dans laquelle la couche de liaison comprend moins de 25% masse d'huile d'extension, préférentiellement moins de 5% masse, et de manière préférée ne comprend pas d'huile d'extension, les pourcentages poids étant exprimés par rapport à la masse de couche de liaison.

10. Un stratifié selon l'un quelconque des points précédents, dans lequel l'élastomère thermoplastique styrénique de la composition de la couche auto-obturante est choisi dans le groupe constitué par les élastomères thermoplastiques styréniques saturés et les mélanges de ces élastomères.

11. Un stratifié selon le point précédent, dans lequel l'élastomère thermoplastique styrénique saturé de la composition de la couche auto-obturante est choisi dans le groupe constitué par les copolymères styrène/éthylène/butylène, les copolymères styrène/éthylène/propylène, les copolymères styrène/éthylène/éthylène/propylène, les copolymères styrène/éthylène/butylène/styrène, les copolymères styrène/éthylène/propylène/styrène, les copolymères styrène/éthylène/éthylène/propylène/styrène et les mélanges de ces copolymères.

12. Un stratifié selon l'un quelconque des points 1 à 9, dans lequel l'élastomère thermoplastique styrénique de la composition de la couche auto-obturante est choisi dans le groupe constitué par les élastomères thermoplastiques styréniques insaturés et les mélanges de ces élastomères.

13. Un stratifié selon le point précédent, dans lequel dans lequel l'élastomère thermoplastique styrénique insaturé de la composition de la couche auto-obturante est choisi dans le groupe constitué par les copolymères styrène/butadiène, les copolymères styrène/isoprène, les copolymères styrène/butadiène/butylène, les copolymères styrène/butadiène/isoprène, les copolymères styrène/butadiène/styrène, les copolymères styrène/butadiène/butylène/styrène, les copolymères styrène/isoprène/styrène, les copolymères styrène/butadiène/isoprène/styrène et les mélanges de ces copolymères.
14. Un stratifié selon l'un quelconque des points précédents, dans lequel l'huile d'extension de la composition de la couche auto-obturante est choisie dans le groupe constitué par les huiles polyoléfiniques, les huiles paraffiniques, les huiles naphténiques, les huiles aromatiques, les huiles minérales, et les mélanges de ces huiles.
15. Un stratifié selon le point précédent, dans lequel l'huile d'extension de la composition de la couche auto-obturante est une huile polyoléfinique choisie dans le groupe constitué par les huiles polybutènes et les mélanges de ces huiles.
16. Un stratifié selon le point précédent, dans lequel l'huile d'extension de la composition de la couche auto-obturante est choisie dans le groupe constitué par les huiles polyisobutylènes et les mélanges de ces huiles.
17. Un stratifié selon l'un quelconque des points précédents, dans lequel le taux d'huile d'extension de la composition de la couche auto-obturante est compris dans un domaine allant de 140 et 700 pce, de préférence de 145 à 600 pce.
18. Un stratifié selon l'un quelconque des points précédents, dans lequel la couche étanche aux gaz de gonflage a une épaisseur supérieure ou égale à 0,4 mm, préférentiellement allant de 0,4 à 2 mm, de préférence allant de 0,6 à 1,2 mm.
19. Un stratifié selon l'un quelconque des points précédents, dans lequel la couche auto-obturante a une épaisseur supérieure ou égale à 2 mm, préférentiellement allant de 2 à 6 mm.
20. Un stratifié selon l'un quelconque des points précédents, dans laquelle la couche étanche aux gaz de gonflage constitue la paroi interne d'un objet pneumatique, préférentiellement un bandage pneumatique.
21. Un procédé de préparation d'un stratifié selon l'un quelconque des points précédents comprenant au moins :

    a) Une étape de préparation d'une dissolution par solubilisation complète des ingrédients de la couche de liaison dans un solvant organique hydrocarboné, l'initiateur radicalaire représentant de 0,1 à 30% massique de ladite dis-

solution et l'élastomère thermoplastique, lorsqu'il est présent, représentant de 2 à 50% massique de ladite dissolution ;

b) Une étape d'enduction par la dissolution préparée lors de l'étape a) d'au moins une surface choisie parmi :

- la surface de la couche étanche aux gaz de gonflage destinée à être mise en contact avec la couche auto-obturante, et
- la surface de la couche auto-obturante destinée à être mise en contact avec ladite couche étanche aux gaz ;

c) Une étape de séchage de la surface enduite à une température allant de 25 à 100°C pendant une durée allant de 0,5 à 24 h ;

d) Une étape de mise en contact de la surface de la couche étanche aux gaz avec la surface de la couche auto-obturante ;

e) Une étape de cuisson du stratifié obtenu à l'issue de l'étape d).

22. Un procédé selon le point précédent dans lequel le solvant organique hydrocarboné de l'étape a) est un solvant aprotique apolaire, de préférence choisi parmi le toluène, le cyclohexane et le dichlorométhane, préférentiellement le toluène.
23. Un procédé selon l'un quelconque des points 20 à 22 dans lequel la dissolution préparée dans l'étape a) comprend moins de 5% poids d'huile d'extension.
24. Un procédé selon l'un quelconque des points 20 à 23 dans lequel l'étape b) d'enduction est réalisée par pulvérisation ou par badigeonnage.
25. Un procédé selon l'un quelconque des points 20 à 24 dans lequel la couche étanche aux gaz est la paroi interne d'un pneumatique.

Définitions

[0011] Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des pourcentages en masse.

[0012] Par l'expression "composition à base de", il faut entendre une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction in situ des différents constituants utilisés, certains de ces constituants pouvant réagir et/ou étant destinés à réagir entre eux, au moins partiellement, lors des différentes phases de fabrication de la composition ; la composition pouvant ainsi être à l'état totalement ou partiellement réticulé ou à l'état non-réticulé.

[0013] D'autre part, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression « entre a et b » représente le domaine de valeurs allant de plus de « a » à moins de « b » (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par l'expression « de a à b » signifie le domaine de valeurs allant de « a » jusqu'à « b » (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b). Lorsqu'une valeur est comprise dans un domaine,

elle peut prendre l'ensemble des valeurs du domaine. Ainsi, lorsqu'une valeur est comprise dans un domaine allant de a à b, elle peut prendre l'ensemble des valeurs allant de « a » jusqu'à « b », c'est-à-dire incluant les valeurs « a » et « b ».

[0014] Par l'expression "partie en poids pour cent parties en poids d'élastomère" (ou pce), il faut entendre au sens de la présente invention, la partie, en masse pour cent parties en masse d'élastomères, qu'ils soient thermoplastiques ou non. En d'autres termes, les élastomères thermoplastiques sont des élastomères. Lorsqu'une teneur en un composant d'une couche ou d'un mélange est exprimé en pce, la masse d'élastomères servant de référence est uniquement la masse d'élastomères compris dans ladite couche ou ledit mélange.

[0015] Les composés comprenant du carbone mentionnés dans la description peuvent être d'origine fossile ou biosourcés. Dans ce dernier cas, ils peuvent être, partiellement ou totalement, issus de la biomasse ou obtenus à partir de matières premières renouvelables issues de la biomasse. Sont concernés notamment les polymères, les plastifiants, les charges, etc.

Stratifié multicouche

[0016] Un premier objet de la présente invention concerne un stratifié pour objet pneumatique comprenant au moins :

- une couche étanche aux gaz de gonflages constituée d'une composition à base de 50 à 100 pce d'au moins un élastomère diénique, et au moins un système de réticulation ;
- une couche de liaison constituée d'une composition à base d'au moins un initiateur radicalaire choisi parmi les composés peroxo, azo, hydrazydes, et comprenant préférentiellement également au moins un élastomère thermoplastique styrénique ;
- une couche auto-obturante constituée d'une composition à base de 50 à 100 pce d'au moins un élastomère thermoplastique styrénique et d'au moins 140 pce d'une huile d'extension ;
- ladite couche de liaison étant disposée entre ladite couche étanche aux gaz de gonflage et ladite couche auto-obturante.

Couche étanche aux gaz de gonflage

[0017] Le stratifié conforme à l'invention comprend au moins une couche étanche aux gaz de gonflage constituée d'une composition à base d'au moins un élastomère diénique et d'au moins un système de réticulation, le taux d'élastomère diénique étant compris dans un domaine allant de 50 à 100 pce.

Élastomère diénique

[0018] Par élastomère (ou indistinctement caoutchouc) "diénique", qu'il soit naturel ou synthétique, doit être compris de manière connue un élastomère constitué au moins en partie (i.e., un homopolymère ou un copolymère) d'unités monomères dièn

(monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

[0019] Ces élastomères diéniques peuvent être classés dans deux catégories : "essentiellement insaturés" ou "essentiellement saturés". On entend en général par "essentiellement insaturé", un élastomère diénique issu au moins en partie de monomères dienes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (dienes conjugués) qui est supérieur à 15% (% en moles) ; c'est ainsi que des élastomères diéniques tels que les caoutchoucs butyle ou les copolymères de dienes et d'alpha-oléfines type EPDM n'entrent pas dans la définition précédente et peuvent être notamment qualifiés d'élastomères diéniques "essentiellement saturés" (taux de motifs d'origine diénique faible ou très faible, toujours inférieur à 15%).

[0020] On entend particulièrement par élastomère diénique susceptible d'être utilisé dans les compositions conformes à l'invention :

(a) tout homopolymère d'un monomère diène, conjugué ou non, ayant de 4 à 12 atomes de carbone ;

(b) tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs dienes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinylaromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone;

(c) un copolymère d'isobutène et d'isoprène (caoutchouc butyle), ainsi que les versions halogénées, en particulier chlorées ou bromées, de ce type de copolymère.

(d) tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs dienes, conjugués ou non, avec l'éthylène, une α-monooléfine ou leur mélange comme par exemple les élastomères obtenus à partir d'éthylène, de propylène avec un monomère diène non conjugué du type précité,

[0021] Bien qu'elle s'applique à tout type d'élastomère, notamment diénique, l'homme du métier comprendra que pour une utilisation en tant que couche étanche aux gaz de gonflage, la présente invention est de préférence mise en œuvre avec des élastomères diéniques essentiellement saturés, en particulier avec les élastomères du type (c).

[0022] À titre de dienes conjugués conviennent les dienes conjugués ayant de 4 à 12 atomes de carbone, en particulier les 1,3-dienes, tels que notamment le 1,3-butadiène et l'isoprène.

[0023] À titre de composés vinylaromatiques conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène.

[0024] Préférentiellement, l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes (BR), le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène, et les mélanges de ces élastomères.

[0025] De tels copolymères sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par

les copolymères d'isoprène et d'isobutène et les mélange de ces copolymères.

[0026] Préférentiellement, l'élastomère diénique de la composition de la couche étanche aux gaz de gonflage est choisi dans le groupe des copolymères d'isoprène et d'isobutène, les copolymères halogénés d'isoprène et d'isobutène et les mélanges de ces copolymères. Ce type de copolymères est aussi appelé caoutchouc butyle.

[0027] On citera à titre d'exemples de caoutchouc butyle convenant particulièrement à une utilisation dans une couche étanche aux gaz de gonflage : les copolymères d'isobutylène et d'isoprène (IIR), les caoutchoucs bromobutyle tels que le copolymère bromoisobutylène-isoprène (BIIR) et les caoutchoucs chlorobutyle tels que le copolymère chloroisobutylène-isoprène (CIIR).

[0028] Le taux d'élastomère diénique dans la composition de la couche étanche aux gaz de gonflage est compris dans un domaine allant de 50 à 100 pce, de préférence dans un domaine allant de 70 à 100 pce.

[0029] De préférence, le taux d'élastomère diénique dans la composition de la couche étanche aux gaz de gonflage est compris dans un domaine allant de 70 à 100 pce et l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les copolymères d'isoprène et d'isobutylène, les copolymères halogénés d'isoprène et d'isobutylène et les mélanges de ces copolymères.

Charge renforçante

[0030] La composition de la couche étanche aux gaz de gonflage peut comprendre en outre une charge renforçante. On entend de manière connue par « charge renforçante », une charge connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication d'objets pneumatiques, tels que les bandages pneumatiques.

[0031] On peut utiliser tout type de charge dite renforçante, connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable notamment pour la fabrication de pneumatiques, par exemple une charge organique telle que du noir de carbone, une charge inorganique telle que de la silice ou encore un mélange de ces deux types de charges.

[0032] Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs conventionnellement utilisés dans les pneumatiques ou leurs bandes de roulement. Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200, 300, ou les noirs de série 500, 600 ou 700 (grades ASTM D-1765-2017), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, N550, N683, N772). Ces noirs de carbone peuvent être utilisés à l'état isolé, tels que disponibles commercialement, ou sous tout autre forme, par exemple comme support de certains des additifs de caoutchouterie utilisés. Les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés à l'élastomère diénique, notamment isoprénique sous la forme d'un masterbatch (voir par exemple demandes

WO97/36724-A2 ou WO99/16600-A1).

[0033] Comme exemple de charges organiques autres que des noirs de carbone, on peut citer les charges organiques de polyvinyle fonctionnalisé telles que décrites dans les demandes WO2006/069792-A1, WO2006/069793-A1, WO2008/003434-A1 et WO2008/003435-A1.

[0034] Par « charge inorganique renforçante », doit être entendu ici toute charge inorganique ou minérale, quelles que soient sa couleur et son origine (naturelle ou de synthèse), encore appelée charge « blanche », charge « claire » ou même charge « non-noire » par opposition au noir de carbone, capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un agent de couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc destinée à la fabrication de pneumatiques. De manière connue, certaines charges inorganiques renforçantes peuvent se caractériser notamment par la présence de groupes hydroxyle (-OH) à leur surface.

[0035] Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceux, préférentiellement la silice (SiO_2) ou du type alumineux, en particulier l'alumine (Al_2O_3). La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface spécifique BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m2/g, de préférence comprises dans un domaine allant de 30 à 400 m2/g, notamment de 60 à 300 m2/g. On peut utiliser tout type de silice précipitée, notamment des silices précipitées hautement dispersibles (dites « HDS » pour « highly dispersible » ou « highly dispersible silica »). Ces silices précipitées, hautement dispersibles ou non, sont bien connues de l'homme du métier. On peut citer, par exemple, les silices décrites dans les demandes WO03/016215-A1 et WO03/016387-A1. Parmi les silices HDS commerciales, on peut notamment utiliser les silices « Ultrasil ® 5000GR », « Ultrasil ® 7000GR » de la société Evonik, les silices « Zeosil ® 1085GR», « Zeosil® 1115 MP », « Zeosil® 1165MP », « Zeosil® Premium 200MP », « Zeosil® HRS 1200 MP » de la Société Solvay. À titre de silice non HDS, les silices commerciales suivantes peuvent être utilisées : les silices « Ultrasil ® VN2GR », « Ultrasil ® VN3GR » de la société Evonik, la silice « Zeosil® 175GR » » de la société Solvay, les silices « Hi-Sil EZ120G(-D) », « Hi-Sil EZ160G(-D) », « Hi-Sil EZ200G(-D) », « Hi-Sil 243LD », « Hi-Sil 210 », « Hi-Sil HDP 320G » de la société PPG.

[0036] Lorsque la charge renforçante comprend de la silice, on utilise de manière connue un agent de couplage (ou agent de liaison) au moins bifonctionnel destiné à assurer une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge inorganique (surface de ses particules) et l'élastomère diénique. De tels agents de couplage, notamment silice/élastomère ont été décrits dans un très grand nombre de documents,

les plus connus étant des organosilanes bifonctionnels porteurs de fonction alkoxyle (c'est-à-dire, par définition des « alkoxysilanes ») et de fonctions capables de réagir avec l'élastomère diénique telles que par exemple des fonctions polysulfure.

Autres charges

[0037] De préférence, la composition de la couche étanche aux gaz de gonflage comprend en outre une charge non-renforçante (aussi appelée charge inerte).

[0038] Cette charge peut se présenter sous forme lamellaire.

[0039] Préférentiellement, la charge non-renforçante est choisie dans le groupe constitué par les microparticules de carbonates de calcium naturels (craie) ou synthétiques, les silicates synthétiques ou naturels (tels que kaolin, talc, mica, cloisite), les oxydes de titane, les alumines, les aluminosilicates (argile, bentonite) et les mélanges de ces charges.

[0040] Préférentiellement, la charge non-renforçante est choisie dans le groupe constitué par la craie naturelle ou synthétique, le talc, le kaolin et leurs mélanges.

[0041] De préférence, la composition de la couche étanche aux gaz de gonflage comprend en outre une charge semi-renforçante.

[0042] Les charges semi-renforçantes ne sont pas capables de renforcer à elles seules une composition comprenant un élastomère diénique destinée à la fabrication de bandages pneumatiques, en d'autres termes elles ne sont pas aptes à remplacer dans sa fonction de renforcement, un noir de carbone conventionnel de grade pneumatique, cependant elles permettent une augmentation du module en traction d'une composition de caoutchouc dans laquelle elles sont incorporées, c'est pourquoi on les nomme « semi-renforçante ». À titre de charge semi-renforçante éventuellement présente dans la composition de la couche étanche aux gaz de gonflage, on peut notamment citer du graphite.

Système de réticulation

[0043] On peut utiliser tout type de système de réticulation connu de l'homme du métier.

[0044] De préférence, le système de réticulation est un système de vulcanisation. Un système de vulcanisation est un système à base de soufre (ou d'un agent donneur de soufre) et d'un accélérateur primaire de vulcanisation. À ce système de vulcanisation de base peuvent venir s'ajouter, incorporés au cours de la première phase non-productive et/ou au cours de la phase productive telles que décrites ultérieurement, divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique ou composés équivalents.

[0045] ***Épaisseur de la couche étanche aux gaz de gonflage***

[0046] L'homme de l'art saura, à la lumière de la présente description ajuster l'épaisseur de la couche étanche aux gaz de gonflage en fonction de l'application envisagée.

[0047] De préférence, le stratifié conforme à l'invention comprend au moins une couche étanche aux gaz de gonflage ayant une épaisseur supérieure ou égale à 0,4 mm. De préférence, le stratifié conforme à l'invention comprend au moins une couche étanche aux gaz de gonflage ayant une épaisseur comprise dans un domaine allant de 0,4 à 2 mm, plus préférentiellement entre 0,6 à 1,2 mm.

Couche auto-obturante

[0048] Le stratifié conforme à l'invention comprend au moins une couche auto-obturante constituée d'une composition à base de 50 à 100 pce d'au moins un élastomère thermoplastique styrénique et d'au moins 140 pce d'une huile d'extension.

[0049] La composition de la couche auto-obturante est un composé solide (à 23°C) et élastique, qui se caractérise notamment, grâce à sa formulation spécifique, par une très haute souplesse et déformabilité.

Élastomère thermoplastique styrénique

[0050] Les élastomères thermoplastiques styréniques (en abrégé "TPS") font partie, de manière connue, de la famille des élastomères thermoplastiques (en abrégé "TPE"). De structure intermédiaire entre polymères thermoplastiques et élastomères, ils sont constitués de séquences rigides polystyrène reliées par des séquences souples élastomère, par exemple polybutadiène, polyisoprène, poly(éthylène/butylène), ou encore polyisobutylène. Ce sont souvent des élastomères triblocs avec deux segments rigides reliés par un segment souple. Les segments rigides et souples peuvent être disposés linéairement, en étoile ou branchés. Typiquement, chacun de ces segments ou blocs contient au minimum plus de 5, généralement plus de 10 unités de base (par exemple unités styrène et unités isoprène pour un copolymère blocs styrène/ isoprène/ styrène).

[0051] Par styrène, doit être entendu dans la présente description tout monomère à base de styrène, non substitué comme substitué ; parmi les styrènes substitués peuvent être cités par exemple les méthylstyrènes (par exemple o-méthylstyrène, m-méthylstyrène, p-méthylstyrène, tert-butylstyrène), les chlorostyrènes (par exemple monochlorostyrène, dichlorostyrène), les bromostyrènes.

[0052] La masse moléculaire moyenne en nombre (notée Mn) de l'élastomère TPS est préférentiellement comprise entre 30 000 et 500 000 g/mol, plus préférentiellement comprise entre 40 000 et 400 000 g/mol. En dessous des minima indiqués, la cohésion entre les chaînes de l'élastomère, notamment en raison de l'éventuelle dilution de ce dernier par une huile d'extension, risque d'être affectée ; d'autre part, une augmentation de la température d'usage risque d'affecter les propriétés mécaniques, notamment les propriétés à la rupture, avec pour conséquence une performance diminuée "à chaud". Par ailleurs, une masse Mn trop élevée peut être pénalisante pour la souplesse de la

couche étanche aux gaz. Ainsi, on a constaté qu'une valeur comprise dans un domaine de 50 000 à 300 000 g/mol était particulièrement bien adaptée, notamment à une utilisation de la composition dans un bandage pneumatique.

[0053] La masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) de l'élastomère TPS est déterminée de manière connue, par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). L'échantillon est préalablement solubilisé dans du tétrahydrofuranne à une concentration d'environ 1 g/l ; puis la solution est filtrée sur filtre de porosité 0,45 µm avant injection. L'appareillage utilisé est une chaîne chromatographique "WATERS alliance". Le solvant d'élution est le tétrahydrofuranne, le débit de 0,7 ml/min, la température du système de 35°C et la durée d'analyse de 90 min. On utilise un jeu de quatre colonnes WATERS en série, de dénominations commerciales "STYRAGEL" ("HMW7", "HMW6E" et deux "HT6E"). Le volume injecté de la solution de l'échantillon de polymère est de 100 µl. Le détecteur est un réfractomètre différentiel "WATERS 2410" et son logiciel associé d'exploitation des données chromatographiques est le système "WATERS MILLENIUM". Les masses molaires moyennes calculées sont relatives à une courbe d'étalonnage réalisée avec des étalons de polystyrène.

[0054] L'indice de polydispersité Ip (rappel : Ip = Mw/Mn avec Mw masse moléculaire moyenne en poids) de l'élastomère TPS est de préférence inférieur à 3 ; plus préférentiellement Ip est inférieur à 2.

[0055] Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le taux pondéral de styrène, dans l'élastomère TPS, est compris entre 5% et 50%. En dessous du minimum indiqué, le caractère thermoplastique de l'élastomère risque de diminuer de manière sensible tandis qu'au-dessus du maximum préconisé, l'élasticité de la composition peut être affectée. Pour ces raisons, le taux de styrène est plus préférentiellement compris entre 10% et 40%, en particulier entre 15 et 35%.

[0056] Les blocs élastomères du TPS pour les besoins de l'invention, peuvent être tous les élastomères connus de l'homme de l'art. Ils possèdent généralement une Tg inférieure à 25°C, préférentiellement inférieure à 10°C, plus préférentiellement inférieure à 0°C et très préférentiellement inférieure à -10°C. De manière préférentielle également, la Tg bloc élastomère du TPS est supérieure à -100°C.

[0057] Pour les blocs élastomères à chaîne carbonée, si la partie élastomère du TPS ne comporte pas d'insaturation éthylénique, on parlera d'un bloc élastomère saturé. Si le bloc élastomère du TPS comporte des insaturations éthyléniques (c'est-à-dire des doubles liaisons carbone - carbone), on parlera alors d'un bloc élastomère insaturé ou diénique.

[0058] Un bloc élastomère saturé est constitué d'une séquence de polymère obtenu par la polymérisation d'au moins un (c'est-à-dire un ou plusieurs) monomère éthylénique, c'est-à-dire comportant une double liaison carbone - carbone. Parmi les blocs issus de

ces monomères éthyléniques, on peut citer les blocs polyalkylènes, tels que les blocs polyisobutylène, polybutylène, polyéthylène, polypropylène ou encore tels que les copolymères statistiques éthylène - propylène ou éthylène - butylène. Ces blocs élastomères saturés peuvent aussi être obtenus par hydrogénation de blocs élastomères insaturés. Il peut aussi s'agir de blocs aliphatiques issus de la famille des polyéthers, des polyesters, ou des polycarbonates.

[0059] Dans le cas des blocs élastomères saturés, ce bloc élastomère du TPS est de préférence composé majoritairement d'unités éthyléniques. Par majoritairement, on entend un taux pondéral en monomère éthylénique le plus élevé par rapport au poids total du bloc élastomère, et de préférence un taux pondéral de plus de 50%, plus préférentiellement de plus de 75% et encore plus préférentiellement de plus de 85%.

[0060] Des diènes conjugués en C4 – C14 peuvent être copolymérisés avec les monomères éthyléniques. Il s'agit dans ce cas de copolymères statistiques. De préférence, ces diènes conjugués sont choisis parmi l'isoprène, le butadiène, le 1-méthylbutadiène, le 2- méthylbutadiène, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,4-diméthyl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2-méthyl-1,3-pentadiène, le 3-méthyl-1,3-pentadiène, le 4-méthyl-1,3-pentadiène, le 2,3-diméthyl-1,3-pentadiène, le 1,3-hexadiène, le 2-méthyl-1,3-hexadiène, le 3-méthyl-1,3-hexadiène, le 4-méthyl-1,3-hexadiène, le 5-méthyl-1,3-hexadiène, le 2,3-diméthyl-1,3-hexadiène, le 2,4-diméthyl-1,3-hexadiène, le 2,5-diméthyl-1,3-hexadiène, le 2-neopentylbutadiène, le 1,3-cyclopentadiène, le 1,3-cyclohexadiène, 1-vinyl-1,3-cyclohexadiène ou leur mélange. Plus préférentiellement le diène conjugué est choisi parmi le butadiène ou l'isoprène ou un mélange contenant du butadiène et de l'isoprène.

[0061] Dans le cas des blocs élastomères insaturés, ce bloc élastomère du TPE est de préférence composé majoritairement d'une partie élastomère diénique. Par majoritairement, on entend un taux pondéral en monomère diénique le plus élevé par rapport au poids total du bloc élastomère, et de préférence un taux pondéral de plus de 50%, plus préférentiellement de plus de 75% et encore plus préférentiellement de plus de 85%. Alternativement, l'insaturation du bloc élastomère insaturé peut provenir d'un monomère comportant une double liaison et une insaturation de type cyclique, c'est le cas par exemple dans le polynorbornène.

[0062] Préférentiellement, des diènes conjugués en C4 – C14 peuvent être polymérisés ou copolymérisés pour constituer un bloc élastomère diénique. De préférence, ces diènes conjugués sont choisis parmi l'isoprène, le butadiène, le pipérylène, le 1-méthylbutadiène, le 2-méthylbutadiène, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,4-diméthyl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2-méthyl-1,3-pentadiène, le 3-méthyl-1,3-pentadiène, le 4-méthyl-1,3-pentadiène, le 2,3-diméthyl-1,3-pentadiène, le 2,5-diméthyl-1,3-pentadiène, le 2-méthyl-1,4-pentadiène, le 1,3-hexadiène, le

2-méthyl-1,3-hexadiène, le 2-méthyl-1,5-hexadiène, le 3-méthyl-1,3-hexadiène, le 4-méthyl-1,3-hexadiène, le 5-méthyl-1,3-hexadiène, le 2,5-diméthyl-1,3-hexadiène, le 2,5-diméthyl-2,4-hexadiène, le 2-néopentyl-1,3-butadiène, le 1,3-cyclopentadiène, le méthylcyclopentadiène, le 2-méthyl-1,6-heptadiène, le 1,3-cyclohexadiène, 1-vinyl-1,3-cyclohexadiène ou leur mélange. Plus préférentiellement le diène conjugué est l'isoprène ou le butadiène ou un mélange contenant de l'isoprène et/ou du butadiène.

[0063] Selon une variante, les monomères polymérisés pour former la partie élastomère du TPS peuvent être copolymérisés, de manière statistique, avec au moins un autre monomère de manière à former un bloc élastomère. Selon cette variante, la fraction molaire en monomère polymérisé autre qu'un monomère éthylénique, par rapport au nombre total de motifs du bloc élastomère, doit être telle que ce bloc garde ses propriétés d'élastomère. Préférentiellement la fraction molaire de cet autre co-monomère peut aller de 0 à 50%, plus préférentiellement de 0 à 45% et encore plus préférentiellement de 0 à 40%.

[0064] À titre d'illustration, cet autre monomère susceptible de copolymériser avec le monomère premier peut être choisi parmi les monomères éthyléniques tels que définis précédemment (par exemple l'éthylène), les monomères diènes, plus particulièrement, les monomères diènes conjugués ayant 4 à 14 atomes de carbone tels que définis précédemment (par exemple le butadiène), les monomères de type vinylaromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone tels que définis ci-après ou encore, il peut s'agir d'un monomère tel que l'acétate de vinyle).

[0065] Lorsque le co-monomère est de type vinylaromatique, il représente préférentiellement une fraction en motifs sur le nombre total de motifs du bloc thermoplastique de 0 à 50%, préférentiellement allant de 0 à 45% et encore plus préférentiellement allant de 0 à 40%. A titre de composés vinylaromatiques conviennent notamment les monomères styréniques cités plus haut, à savoir les méthylstyrènes, le para-tertio-butylstyrène, les chlorostyrènes, les bromostyrènes, les fluorostyrènes ou encore le para-hydroxy-styrène. De préférence, le co-monomère de type vinylaromatique est le styrène.

[0066] L'élastomère TPS peut être choisi notamment dans le groupe constitué par les copolymères blocs saturés (notamment : styrène/ éthylène/ butylène (SEB), styrène/ éthylène/ propylène (SEP), styrène/ éthylène/ éthylène/ propylène (SEEP), styrène/ éthylène/ butylène/ styrène (SEBS), styrène/ éthylène/ propylène/ styrène (SEPS), styrène/ éthylène/ éthylène/ propylène/ styrène (SEEPS), styrène/ isobutylène (SIB), styrène/ isobutylène/ styrène (SIBS)), les copolymères blocs instaurés (notamment :styrène/ butadiène (SB), styrène/ isoprène (SI), styrène/ butadiène/ isoprène (SBI), styrène/ butadiène/ styrène (SBS), styrène/ isoprène/ styrène (SIS), styrène/ butadiène/

isoprène/ styrène (SBIS), styrène/ butadiène/ butylène (SBB), styrène/ butadiène/ butylène/ styrène (SBBS)), et les mélanges de ces copolymères.

[0067] Plus préférentiellement encore, l'élastomère thermoplastique styrénique utilisable dans les compositions auto-obturantes conformes à l'invention est un copolymère dont la partie élastomère est saturée, et comportant trois blocs : deux blocs styréniques et un bloc alkylène. Les blocs alkylènes sont préférentiellement de l'éthylène, du propylène ou du butylène. De préférence, cet élastomère thermoplastique styrénique triblocs saturé est choisi dans le groupe constitué par les copolymères styrène/ éthylène/ butylène/ styrène (SEBS), les copolymères styrène/ éthylène/ propylène/ styrène (SEPS) et les mélanges de ces copolymères.

[0068] À titre d'exemples d'élastomères thermoplastique styrénique commercialement disponibles, on peut citer les élastomères de type SEPS, SEEPS, ou SEBS commercialisés par la société Kraton sous la dénomination « Kraton G » (ex. produits G1650, G1651, G1654, G1633 , G1730) ou la société Kuraray sous la dénomination « Septon » (ex. « Septon 2007 », « Septon 4033 », « Septon 8004 »).

Huile d'extension

[0069] La composition de la couche auto-obturante conforme à l'invention comprend une huile d'extension (ou huile plastifiante), utilisée à un taux élevé, d'au moins 140 pce.

[0070] On peut utiliser, dans la présente invention, toute huile d'extension, de préférence à caractère faiblement polaire, apte à étendre, plastifier des élastomères thermoplastiques styréniques.

[0071] À température ambiante (23°C), ces huiles, plus ou moins visqueuses, sont des liquides (c'est-à-dire, pour rappel, des substances ayant la capacité de prendre à terme la forme de leur contenant), par opposition notamment à des résines, en particulier tackifiantes, qui sont par nature solides.

[0072] De préférence, l'huile d'extension est choisie dans le groupe constitué par les huiles polyoléfiniques (c'est-à-dire issues de la polymérisation d'oléfines, monooléfines ou dioléfines), les huiles paraffiniques, les huiles naphténiques (à basse ou haute viscosité), les huiles aromatiques, les huiles minérales, et les mélanges de ces huiles.

[0073] Plus préférentiellement, l'huile d'extension est choisie dans le groupe constitué par les huiles polyoléfiniques, les huiles paraffiniques et les mélanges de ces huiles.

[0074] Plus préférentiellement encore, l'huile d'extension est une huile polyoléfinique ou un mélange d'huiles polyoléfiniques. Cette huile a démontré le meilleur compromis de propriétés comparativement aux autres huiles testées, notamment comparativement à une huile conventionnelle du type paraffinique.

[0075] Plus préférentiellement encore, l'huile d'extension est une huile polyoléfinique choisie dans le groupe constitué par les huiles polybutènes et les mélanges de ces huiles.

[0076] Plus préférentiellement encore, l'huile d'extension est choisie dans le groupe constitué par les huiles polyisobutylènes et les mélanges de ces huiles.

[0077] À titre d'exemples, des huiles polyisobutylènes sont commercialisées notamment par la société Univar sous la dénomination « Dynapak Poly » (ex. « Dynapak Poly 190 »), par BASF sous les dénominations « Glissopal » (ex. « Glissopal 1000 »), par la société INEOS sous les dénominations « H100 », « H300 », « H1200 », « H1500 » ou « H1900 »; des huiles paraffiniques sont commercialisées par exemple par ExxonMobil sous les dénominations «Primol 352», « Primol 382 » ou «Primol 542 » ou sous les dénominations « Flexon815 » ou « Flexon715 ».

[0078] De préférence, la masse molaire moyenne en nombre (Mn) de l'huile d'extension est inférieure ou égale à 5000 g/mol, et de manière préférée comprise dans un domaine allant de 300 à 5000 g/mol, plus préférentiellement encore comprise entre 350 et 3000 g/mol. Pour des masses Mn inférieures à 300 g/mol, cette dernière pourrait migrer à l'extérieur de la composition auto-obturante, tandis que des masses trop élevées pourraient entraîner une rigidification excessive de la composition auto-obturante.

[0079] La masse molaire moyenne en nombre (Mn), la masse molaire moyenne en poids (Mw) et l'indice de polydispersité (Ip) de l'huile d'extension utilisable dans les compositions auto-obturantes conformes à l'invention est déterminée de manière connue par chromatographie d'exclusion stérique (SEC : Size Exclusion Chromatography) triple détection telle que décrite ci-avant.

[0080] De préférence, le taux d'huile d'extension est compris dans un domaine allant de 145 à 500 pce, plus préférentiellement de 145 à 400 pce, plus préférentiellement encore de 145 à 350 pce, de manière préférée de plus de 150 à 350 pce et de manière très préférée de 160 à 350 pce. En dessous du minimum indiqué, la composition auto-obturante risque de présenter une rigidité trop forte pour certaines applications tandis qu'au-delà du maximum préconisé, on s'expose à un risque de cohésion insuffisante de la composition auto-obturante. Pour cette raison, le taux d'huile d'extension est plus préférentiellement compris entre 145 et 500 pce, notamment pour une utilisation de la composition auto-obturante dans un bandage pneumatique.

[0081] L'homme du métier saura, à la lumière de la description et des exemples de réalisation qui suivent, ajuster la quantité d'huile d'extension en fonction des conditions particulières d'usage de la composition auto-obturante, notamment en fonction de l'objet pneumatique dans lequel elle est destinée à être utilisée.

Autres additifs

[0082] La composition de couche auto-obturante selon l'invention peut également comprendre divers additifs. Typiquement, ces additifs sont présents en faible quantité (préférentiellement à des taux inférieurs à 10 pce, plus préférentiellement inférieurs à 5 pce), et sont par exemple, des charges renforçantes tels que du noir de carbone, des

charges non renforçantes ou inertes, des agents de protection tels que des anti-UV, anti-oxydants ou anti-ozonants, divers autres stabilisants, des agents colorants préférentiellement utilisables pour la coloration de la composition auto-obturante.

Obtention de la couche auto-obturante

[0083] Les couches auto-obturantes conformes à l'invention peuvent être obtenues de façon usuelle, par exemple par incorporation des différents composants dans une extrudeuse bi-vis ou dans un mélangeur à pales, notamment à pales Z.

[0084] Une première manière classique d'obtenir les couches auto-obturantes conforme à l'invention consiste à incorporer l'élastomère thermoplastique styrénique et l'huile d'extension dans une extrudeuse bi-vis équipée d'un nombre suffisant de zones de convoyage, de cisaillement et de rétention de façon à réaliser la fusion de la matrice élastomère et une incorporation de l'huile d'extension. L'extrudeuse bi-vis peut être tout type d'extrudeuse bi-vis dont le rapport L/D entre la longueur et le diamètre de la vis est compris dans un domaine allant de 20 à 40, équipée d'une trémie pour l'alimentation de l'élastomère thermoplastique styrénique et au moins d'une pompe d'injection liquide sous pression pour l'huile d'extension. Au point d'introduction de l'élastomère thermoplastique styrénique la température est proche de la température ambiante (23°C). Elle est ensuite portée plus loin le long de la vis à une valeur sensiblement supérieure à la température de fusion de l'élastomère thermoplastique styrénique retenu et est comprise dans un domaine allant de 220 à 290°C. Au point d'introduction de l'huile d'extension, la température est également comprise dans un domaine allant de 220 à 290°C. Au point de sortie de l'extrudeuse, la température est comprise dans un domaine allant de 110 à 170°C. L'extrudeuse est pourvue en sa sortie d'une filière permettant de mettre en forme le produit aux dimensions souhaitées. Le débit global de sortie est compris dans un domaine allant de 3 à 10 kg/h. Avec une filière cylindrique, on obtient un jonc dont le diamètre est compris dans un domaine allant de 10 à 20 mm. Avec une filière plate, on obtient une bande (profilé) dont l'épaisseur est comprise dans un domaine allant de 1 à 3 mm et dont la largeur est comprise dans un domaine allant de 20 à 250.

[0085] Lorsqu'on utilise des élastomères thermoplastiques styréniques tels que des SEPS ou des SEBS déjà étendus avec de forts taux d'huiles, l'étape de mélangeage du TPS et de l'huile d'extension peut être omise. Les élastomères thermoplastiques styréniques déjà étendus sont bien connus et disponibles commercialement. A titre d'exemples, on peut citer les produits commercialisés par la société Hexpol TPE sous la dénomination « Dryflex » (e.g. « Dryflex 967100 ») ou « Mediprene » (e.g. « Mediprene 500 000M »), ceux vendus par Multibase sous dénomination « Multiflex » (e.g. « Multiflex G00 »).

[0086] Une autre façon classique d'obtenir les couches auto-obturantes conformes à

l'invention consiste en l'utilisation d'un mélangeur à pales Z, par exemple du type MK LII 1 de la société Linden d'une capacité utile d'un litre, dans lequel sont chargés l'élastomère thermoplastique styrénique et l'huile d'extension. La cuve du mélangeur est chauffée pour que le mélange atteigne une température comprise dans un domaine allant de 80 à 140°C selon le nombre d'ingrédients utilisés. La vitesse des pales est sélectionnée dans un domaine allant de 10 à 100 tours/min et la durée de mélangeage est choisie dans un domaine allant de 30 min à 24 heures. L'homme du métier sait ajuster chacun de ces paramètres afin d'obtenir un mélange homogène qui sera ensuite utilisé comme couche auto-obturante. Dans ce cas on obtient un « batch » qui ne présente pas de mise en forme particulière.

Couche de liaison

[0087] Le stratifié conforme à l'invention comprend au moins une couche de liaison constituée d'une composition à base d'au moins un initiateur radicalaire choisi parmi les composés peroxo, azo, et hydrazydes, et de manière préférée comprenant également au moins un élastomère thermoplastique styrénique.

Initiateur radicalaire

[0088] La composition de la couche de liaison comprend au moins un initiateur radicalaire choisi parmi les composés peroxo, azo et hydrazydes. De manière préférée, l'initiateur radicalaire est choisi dans le groupe constitué par les composés peroxo et leurs mélanges, préférentiellement parmi le dicumyle peroxyde, le 2,5-bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane et le 2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexane et leurs mélanges.

[0089] Lorsque la couche de liaison comprend au moins un élastomère thermoplastique styrénique, la teneur en initiateur radicalaire est préférentiellement comprise entre 0,2 et 1500 pce, de manière préférée comprise entre 1 et 700 pce, de manière très préférée comprise entre 1 et 200 pce et de manière très préférentielle comprise entre 1 et 150 pce.

[0090] De manière surprenante, la présence d'une couche de liaison comprenant un initiateur radicalaire permet d'améliorer l'adhésion de la couche auto-obturante sur la couche étanche aux gaz.

Huile d'extension

[0091] La composition de la couche de liaison peut comprendre une huile d'extension telle que définie précédemment. De manière préférée, la couche de liaison comprend moins de 25% d'huile d'extension, préférentiellement moins de 5%, et de manière préférée ne comprend pas d'huile d'extension, les pourcentages étant exprimés par rapport à la masse de couche de liaison. Lorsque la couche de liaison comprend au moins un élastomère thermoplastique styrénique, la teneur en huile d'extension est préféren-

tiellement inférieure à 25 pce, de manière préférée inférieure à 5 pce, et de manière très préférée la couche de liaison ne comprend pas d'huile d'extension.

Élastomère thermoplastique styrénique

[0092] La composition de la couche de liaison comprend de manière préférée au moins un élastomère thermoplastique styrénique tel que défini précédemment dans la présente description.

[0093] De manière préférée, la composition de la couche de liaison comprend au moins un élastomère thermoplastique styrénique choisi dans le groupe constitué par les élastomères thermoplastiques styréniques SBS, SIS, SIBS, SEBS, SEPS, SEEPS et les mélanges de ces élastomères, et préférentiellement choisi dans le groupe constitué par les élastomères thermoplastiques SIBS et SEBS et leurs mélanges.

Procédé de préparation

[0094] L'invention a également pour objet un procédé de préparation d'un stratifié tel que décrit précédemment.

[0095] Le procédé de préparation d'un stratifié comprenant une couche étanche aux gaz de gonflage, une couche de liaison, et une couche auto-obturante selon l'invention comprend au moins les étapes suivantes :

a) Une étape de préparation d'une dissolution par solubilisation complète des ingrédients de la couche de liaison dans un solvant organique hydrocarboné, l'initiateur radicalaire représentant de 0,1 à 30% massique de ladite dissolution et l'élastomère thermoplastique, lorsqu'il est présent, représentant de 2 à 50% massique de ladite dissolution ;

[0096] b) Une étape d'enduction par la dissolution préparée lors de l'étape a) d'au moins une surface choisie parmi :

[0097] - la surface de la couche étanche aux gaz de gonflage destinée à être mise en contact avec la couche auto-obturante, et

[0098] - la surface de la couche auto-obturante destinée à être mise en contact avec ladite couche étanche aux gaz ;

[0099] c) Une étape de séchage de la surface enduite à une température allant de 25 à 100°C pendant une durée allant de 0,5 à 24 h ;

[0100] d) Une étape de mise en contact de la surface de la couche étanche aux gaz avec la surface de la couche auto-obturante ;

[0101] e) Une étape de cuisson du stratifié obtenu à l'issue de l'étape d).

[0102] Le terme dissolution désigne dans la présente le mélange obtenu à l'issue de l'étape a) par solubilisation complète des ingrédients de la couche de liaison dans un solvant organique hydrocarboné.

[0103] De manière préférée, le solvant organique hydrocarboné de l'étape a) est un solvant

aprotique apolaire, de préférence choisi parmi le toluène, le cyclohexane et le dichlorométhane, préférentiellement le toluène.

[0104] De manière préférée, la dissolution préparée dans l'étape a) du procédé selon l'invention comprend moins de 5% d'huile d'extension, ce pourcentage étant exprimé par rapport à la masse totale de la dissolution.

[0105] L'étape b) du procédé selon l'invention peut être réalisée par tout moyen connu du l'Homme du métier. De manière préférée, cette étape est réalisée par pulvérisation, ou par badigeonnage, par exemple avec un pinceau, ou tout autre moyen permettant de répartir uniformément une couche liquide.

[0106] L'étape c) de séchage est réalisée à une température allant de 25 à 100°C pendant une durée allant de 0,5 à 24 h. Plus la température sera élevée, et plus la durée de séchage pourra être réduite. Ainsi, une durée de 0,5 h sera suffisante si la température de séchage est de 100°C alors qu'une durée de 24 h pourra être nécessaire si la température de séchage est de 25°C.

[0107] Dans l'étape d), la surface de la couche étanche aux gaz de gonflage destinée à être mise en contact avec la couche auto-obturante est mise en contact avec la surface de la couche auto-obturante destinée à être mise en contact avec la couche étanche aux gaz de gonflage.

[0108] De manière préférée, la couche étanche aux gaz est la paroi interne d'un pneumatique. Dans ce cas, les étapes du procédé de préparation selon l'invention peuvent être réalisées sur un tambour de confection.

[0109] Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

Préparation des compositions

[0110] On prépare les différentes couches suivantes qui sont ensuite assemblées pour former un stratifié dont l'adhésion de la couche auto-obturante sur la couche étanche aux gaz via la couche de liaison sera testée par un test de pelage.

Couche étanche aux gaz de gonflage

[0111] La couche étanche aux gaz de gonflage est constituée la composition C1 dont le détail est indiqué dans le tableau 1. Les taux sont exprimés en pce.

[0112]

[Tableaux1]

Composition (pce)	C1
Caoutchouc butyle (a)	100
Noir de carbone (b)	50
Carbonate de calcium	10
Oxyde de zinc	3
Acide stéarique	2
Soufre	1
Accélérateur (c)	1
Huile	5

[0113] (a) Caoutchouc butyle bromé commercialisé sous la référence Bromobutyle 7211 par la société ExxonMobil ;

[0114] (b) Noir de carbone N770 commercialisé par la société Cabot Corporation ;

[0115] (c) Disulfure de mercaptobenzothiazyle commercialisée sous la référence MBTS-MG par la société Akrochem.

[0116] On prépare les couches étanches aux gaz de gonflage selon le procédé suivant.

[0117] On introduit dans un mélangeur interne, rempli à 70% et dont la température initiale de cuve est d'environ 60°C, successivement le noir de carbone, le caoutchouc butyle ainsi que divers autres ingrédients éventuels à l'exception du système de vulcanisation. On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape, qui dure au total environ 3 à 4 minutes, jusqu'à atteindre une température maximale de « tombée » de 150°C.

[0118] On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on incorpore le soufre et l'accélérateur sur un mélangeur externe (homo-finisseur) à 30°C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant un temps approprié (par exemple entre 5 et 12 min).

[0119] La composition obtenue à l'issue de la phase productive est ensuite calandrée sous la forme de feuilles fines de longueur 150 mm, de largeur 150 mm et d'épaisseur 2 mm.

Dissolution de couche de liaison

[0120] Les dissolutions D1 à D4, dont les compositions sont indiquées dans le tableau 2, sont préparées de la manière suivante : on solubilise, lorsqu'il est présent, le TPS dans du toluène à température ambiante. Une fois la solution bien homogène, on ajoute l'initiateur radicalaire à la solution toluène/TPS. Lorsqu'il n'y a pas de TPS, l'initiateur radicalaire est directement ajouté au toluène et la solution homogénéisée.

[0121]

[Tableaux2]

Composition (%masse)	D1	D2	D3	D4
TPS (a)	0	0	20	20
Initiateur (b)	5	20	5	20
Toluène	Qsp.100	Qsp.100	Qsp.100	Qsp.100

[0122] (a) Elastomère thermoplastique styrénique (TPS): copolymère bloc styrène/ éthylène/ butylène/ styrène SEBS commercialisé par la société Kraton sous la référence G1654 ; Mn = 116000 g/mol et Ip = 1,1; Mn et Ip mesurés selon la méthode décrite dans la description.

[0123] (b) Luperox101® de la société Arkema

Couche auto-obturante

[0124] La couche auto-obturante est constituée d'une composition B1 dont le détail est indiqué dans le tableau 3. Les taux sont exprimés en pce.

[0125] [Tableaux3]

Composition	B1
TPS (a)	100
Huile d'extension (b)	470

[0126] (a) Elastomère thermoplastique styrénique (TPS): copolymère bloc styrène/ éthylène/ butylène/ styrène SEBS commercialisé par la société Kraton sous la référence G1654 ; Mn = 116000 g/mol et Ip = 1,1; Mn et Ip mesurés selon la méthode décrite dans la description.

[0127] (b) Huile d'extension : Huile polyisobutylène commercialisée par la société Univar sous la référence Dynapak 190 ; Mn = 1000 g/mol et Ip = 1,4 ; Mn et Ip mesurés selon la méthode décrite dans la description.

[0128] La couche auto-obturante constituée de la composition B1 est préparée de manière conventionnelle par extrusion en une étape de l'élastomère thermoplastique styrénique et de l'huile d'extension.

[0129] L'élastomère thermoplastique styrénique et l'huile d'extension sont introduits dans une extrudeuse bi-vis L/D= 40 via une trémie d'alimentation pour l'élastomère et une pompe d'injection liquide sous pression pour l'huile d'extension. L'extrudeuse bi-vis est pourvue d'une filière plate permettant d'extruder le produit aux dimensions souhaitées. La température au point d'introduction de l'élastomère thermoplastique est à température ambiante (23°C). Elle est ensuite portée plus loin le long de la vis à une valeur sensiblement supérieure à la température de fusion de l'élastomère thermoplastique styrénique retenu, à environ 275°C. Au point d'introduction de l'huile, la

température est également d'environ 275°C. Au point de sortie de l'extrudeuse, la température est d'environ 140°C. Le débit global est compris en sortie est de 4 kg/h. Cette extrudeuse est équipée d'une filière plate qui permet d'obtenir un profil de dimensions suivantes : longueur 150 mm, de largeur 150 mm et d'épaisseur 2 mm.

Préparation des éprouvettes de pelage

[0130] Les stratifiés multicouches sont testés quant à l'adhésion de la couche de liaison à la couche réticulée étanche aux gaz selon un test dit de pelage.

[0131] Les éprouvettes de pelage du type pelage à 180° sont réalisées de la manière suivante :

[0132] Deux feuilles d'une couche étanche aux gaz de gonflage de dimensions 150 mm par 150 mm et d'épaisseur 2 mm sont enduites sur une face par la dissolution de couche de liaison. Une feuille de couche auto-obturante d'une épaisseur de 3 mm et de dimensions 150 mm par 150 mm est enduite sur ses deux faces par la dissolution de couche de liaison. Les faces ainsi enduites sont laissées à sécher à température ambiante pendant 12 h.

[0133] On réalise ensuite un stratifié en empilant successivement une couche étanche aux gaz de gonflage, une couche auto-obturante et la seconde couche étanche aux gaz de gonflage, les faces enduites des couches étanches aux gaz de gonflage étant mises en contact avec les faces enduites de la couche auto-obturante.

[0134] Sur un des côtés de cet empilement, une amorce de rupture est insérée entre la feuille de couche étanche aux gaz de gonflage et la couche de liaison. Les dimensions de l'amorce sont : largeur 20 mm et longueur 150 mm. Cet empilement est placé sous une presse et cuit à une pression de 1,6 MPa et une température de 170°C appliquées pendant 13 minutes.

[0135] Des éprouvettes de pelage sont obtenues en découpant des bandes du stratifié d'une largeur de 30 mm et d'une longueur de 150 mm au massicot en prenant soin d'avoir l'amorce à l'une des extrémités de l'éprouvette.

[0136] Les deux côtés de l'amorce de rupture ont été ensuite placé dans les mors d'une machine de traction de marque Instron. (Modèle 5569). La mesure de pelage s'effectue par traction à 180° et à une vitesse 100 mm/min à température à 23°C. On enregistre les efforts de traction et on norme ceux-ci par la largeur de l'éprouvette. On obtient une courbe de force par unité de largeur (en N/mm) en fonction du déplacement de traverse mobile de la machine de traction (entre 0 et 150 mm). La valeur d'adhésion retenue correspond à l'initiation de la rupture au sein de l'éprouvette et donc à la valeur maximale de cette courbe.

Essai

[0137] Le but de cet essai est de démontrer qu'un stratifié conforme à l'invention présente

des propriétés d'adhésion améliorées par rapport au stratifié réalisé sans couche de liaison, dans lequel la couche auto-obturante est mise directement au contact de la couche étanche aux gaz de gonflage.

[0138] On prépare les stratifiés multicouches ST1, et SI1 à SI4 et on effectue une mesure de l'adhésion comme présenté ci-dessus. La structure des stratifiés et les résultats du test de pelage sont présentés dans le tableau 4.

[0139] Le stratifié ST1 non conforme à l'invention est préparé avec une couche étanche aux gaz de gonflage sur laquelle on a déposé la couche auto-obturante.

[0140] Les stratifiés SI1 à SI4, conformes à l'invention, se distinguent du stratifié ST1 non conforme à l'invention par la formulation de la composition de la couche de liaison.

[0141] [Tableaux4]

Stratifié	ST1	SI1	SI2	SI3	SI4
Compositions utilisées pour les couches	C1/ - / B1	C1/ D1/ B1	C1/ D2/ B1	C1/ D3/ B1	C1/ D4/ B1
Force (N/mm2)	100	180	200	380	520

[0142] Les résultats du test de pelage sont présentés en base 100, en prenant pour référence les résultats obtenus avec le stratifié ne comprenant pas de couche de liaison ST1.

[0143] Une bien meilleure adhésion de la couche auto-obturante sur la couche étanche aux gaz de gonflage via la couche de liaison est observée avec les stratifiés conformes à l'invention.

Revendications

[Revendication 1] Stratifié pour objet pneumatique comprenant au moins :
une couche étanche aux gaz de gonflage constituée d'une composition à base de 50 à 100 pce d'au moins un élastomère diénique, et au moins un système de réticulation ;
une couche de liaison constituée d'une composition à base d'au moins un initiateur radicalaire choisi parmi les composés peroxo, azo, et hydrazydes ;
une couche auto-obturante constituée d'une composition à base de 50 à 100 pce d'au moins un élastomère thermoplastique styrénique et d'au moins 140 pce d'une huile d'extension ;
ladite couche de liaison étant disposée entre ladite couche étanche aux gaz de gonflage et ladite couche auto-obturante.

[Revendication 2] Stratifié selon la revendication précédente, dans lequel l'élastomère diénique de la composition de la couche étanche aux gaz de gonflage est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes de synthèse, le caoutchouc naturel, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

[Revendication 3] Stratifié selon la revendication précédente, dans lequel l'élastomère diénique de la composition de la couche étanche aux gaz de gonflage est choisi dans le groupe constitué par les copolymères d'isoprène et d'isobutène, les copolymères halogénés d'isoprène et d'isobutène, et les mélanges de ces copolymères.

[Revendication 4] Stratifié selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la composition de la couche étanche aux gaz de gonflage comprend en outre une charge renforçante.

[Revendication 5] Stratifié selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la composition de la couche de liaison comprend également au moins un élastomère thermoplastique styrénique.

[Revendication 6] Stratifié selon la revendication précédente, dans lequel l'élastomère thermoplastique styrénique de la composition de la couche de liaison est choisi dans le groupe constitué par les élastomères thermoplastiques styréniques SBS, SIS, SIBS, SEBS, SEPS, SEEPS, et les mélanges de ces élastomères, et préférentiellement choisi dans le groupe constitué par les élastomères thermoplastiques SIBS, SEBS, et leurs mélanges.

[Revendication 7] Stratifié selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'initiateur radicalaire de la composition de la couche de liaison

est choisi dans le groupe constitué par les composés peroxo et leurs mélanges, préférentiellement parmi le dicumyle peroxyde, le 2,5-bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane, le 2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexane, et leurs mélanges.

[Revendication 8] Stratifié selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'élastomère thermoplastique styrénique de la composition de la couche auto-obturante est choisi dans le groupe constitué par les élastomères thermoplastiques styréniques saturés et les mélanges de ces élastomères.

[Revendication 9] Stratifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel l'élastomère thermoplastique styrénique de la composition de la couche auto-obturante est choisi dans le groupe constitué par les élastomères thermoplastiques styréniques insaturés et les mélanges de ces élastomères.

[Revendication 10] Stratifié selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'huile d'extension de la composition de la couche auto-obturante est choisie dans le groupe constitué par les huiles polyoléfiniques, les huiles paraffiniques, les huiles naphténiques, les huiles aromatiques, les huiles minérales, et les mélanges de ces huiles.

[Revendication 11] Stratifié selon la revendication précédente, dans lequel l'huile d'extension de la composition de la couche auto-obturante est une huile polyoléfinique choisie dans le groupe constitué par les huiles polybutènes et les mélanges de ces huiles, préférentiellement choisie dans le groupe constitué par les huiles polyisobutylènes et les mélanges de ces huiles.

[Revendication 12] Stratifié selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la couche auto-obturante a une épaisseur supérieure ou égale à 2 mm, préférentiellement allant de 2 à 6 mm.

[Revendication 13] Stratifié selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la couche étanche aux gaz de gonflage constitue la paroi interne d'un objet pneumatique, préférentiellement un bandage pneumatique.

[Revendication 14] Procédé de préparation d'un stratifié selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant au moins :

a) Une étape de préparation d'une dissolution par solubilisation complète des ingrédients de la couche de liaison dans un solvant organique hydrocarboné, l'initiateur radicalaire représentant de 0,1 à 30% massique de ladite dissolution et l'élastomère thermoplastique, lorsqu'il est présent, représentant de 2 à 50% massique de ladite dis-

solution ;
b) Une étape d'enduction par la dissolution préparée lors de l'étape a) d'au moins une surface choisie parmi :
- la surface de la couche étanche aux gaz de gonflage destinée à être mise en contact avec la couche auto-obturante, et
- la surface de la couche auto-obturante destinée à être mise en contact avec ladite couche étanche aux gaz ;
c) Une étape de séchage de la surface enduite à une température allant de 25 à 100°C pendant une durée allant de 0,5 à 24 h ;
d) Une étape de mise en contact de la surface de la couche étanche aux gaz avec la surface de la couche auto-obturante ;
e) Une étape de cuisson du stratifié obtenu à l'issue de l'étape d).

[Revendication 15] Procédé selon la revendication précédente dans lequel le solvant organique hydrocarboné de l'étape a) est un solvant aprotique apolaire, de préférence choisi parmi le toluène, le cyclohexane et le dichlorométhane, préférentiellement le toluène.