(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** ***3 067 357***

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

(21) **N° d'enregistrement national :** **17 55318**

(51) Int Cl[8] : ***C 08 L 23/20*** *(2006.01), B 29 C 73/16, B 32 B 27/08, B 60 C 1/00, C 08 L 25/08, 53/00, 91/00, C 09 K 3/10*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 13.06.17.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 14.12.18 Bulletin 18/50.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Se reporter à la fin du présent fascicule*

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

( ) **Demande(s) d'extension :**

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

(72) **Inventeur(s) :** ABAD MATHILDE et GONZALEZ DAVID.

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

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

(54) COMPOSITIONS AUTO-OBTURANTES.

(57) L'invention concerne une composition auto-obturante à base d'au moins:

- un élastomère thermoplastique A styrénique;
- un élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène, ledit élastomère thermoplastique B étant différent dudit élastomère thermoplastique A; et

140 pce d'une huile d'extension ayant une masse moyenne en nombre Mn inférieure ou égale à 5000 g/mol.

L'invention concerne également l'utilisation de cette composition comme couche anti crevaison, un stratifié étanche eux gaz de gonflage comprenant cette composition et un objet pneumatique comprenant au moins une composition auto-obturante telle que définie ci-dessus ou au moins un stratifié tel que défini ci-dessus.

FR 3 067 357 - A1

[001] La présente invention concerne une composition auto-obturante (« *self sealing* ») et son utilisation comme couche anti-crevaison dans un objet pneumatique, notamment dans un bandage pneumatique.

[002] 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.

[003] Lors de son utilisation, l'objet pneumatique peut subir une perforation suite à la pénétration d'un objet perforant comme 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.

[004] 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.

[005] Pour pouvoir être utilisable, une telle composition auto-obturante doit satisfaire à de nombreuses conditions de natures physique et chimique. Elle doit notamment être efficace dans une très large gamme de températures d'utilisation et ce pendant toute la durée de vie des objets pneumatiques. Elle doit être capable d'obturer des perforations ou trous que l'objet perforant responsable reste en place ou soit expulsé.

[006] Une telle composition est par exemple décrite dans le document WO2008/080557A1. Cette composition comprend un élastomère thermoplastique styrénique à titre d'élastomère majoritaire et une huile d'extension à un taux compris entre 200 et 700 pce.

[007] Dans le but d'améliorer les propriétés d'auto-obturation de ces compositions, la demanderesse a découvert que l'ajout d'un élastomère thermoplastique diblocs spécifique dans une composition auto-obturante comprenant un élastomère thermoplastique styrénique et une huile d'extension permettait d'obtenir une nouvelle composition présentant des propriétés d'auto-obturation améliorées quelle que soit la forme de l'objet perforant par rapport aux compositions auto-obturantes de l'art antérieur.

[008] Ainsi, un premier objet de la présente invention concerne une composition auto-obturante à base d'au moins :

- un élastomère thermoplastique A styrénique;
- un élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène, ledit élastomère thermoplastique B étant différent dudit élastomère thermoplastique A ; et
- 140 pce d'une huile d'extension ayant une masse moyenne en nombre Mn inférieure ou égale à 5000 g/mol.

[009] Les compositions auto-obturantes selon l'invention présentent notamment l'avantage d'avoir des propriétés d'auto-obturation améliorées, en particulier lorsque l'objet perforant est un objet effilé et à parois comportant un filet (tel qu'une vis), tout en conservant ses propriétés d'auto-obturation en présence un objet perforant effilé à parois lisses (tel qu'un clou).

[0010] Cette composition auto-obturante conforme à l'invention peut être destinée à être intégrée dans un objet pneumatique tel qu'un bandage pneumatique.

[0011] Par conséquent, un autre objet de la présente invention est l'utilisation de la composition auto-obturante telle que définie ci-dessus comme couche anti-crevaison, notamment pour un objet pneumatique, en particulier pour un bandage pneumatique.

[0012] Un autre objet de la présente invention concerne un stratifié étanche aux gaz de gonflage et anti-crevaison notamment pour un objet pneumatique, tel qu'un bandage pneumatique, comprenant au moins :

- une couche anti-crevaison consistant en une composition auto-obturante telle que définie ci-dessus ; et
- une couche étanche aux gaz de gonflage.

[0013] Un autre objet de l'invention concerne l'utilisation du stratifié tel que défini ci-dessus comme paroi interne d'un objet pneumatique, tel qu'un bandage pneumatique.

[0014] Un autre objet de la présente invention est un objet pneumatique comprenant au moins une composition auto-obturante telle que définie ci-dessus ou au moins un stratifié étanche aux gaz de gonflage et anti-crevaison tel que défini ci-dessus. De préférence l'objet pneumatique est un bandage pneumatique.

[0015] Les compositions auto-obturantes conformes à l'invention présentent, en outre, notamment l'avantage de pouvoir être appliquées directement sur la paroi interne d'un bandage pneumatique cuit sans qu'il soit nécessaire de retirer le film d'agents de démoulage situé à la surface de cette paroi interne.

[0016] En effet, la paroi interne d'un bandage pneumatique comprend souvent une couche étanche aux gaz de gonflage qui présente un fort pouvoir collant à cru. Afin d'éviter que le

bandage pneumatique cru ne colle à la membrane de cuisson de la presse de vulcanisation et n'endommage cette presse, il est usuel de déposer des agents de démoulage, sous forme d'un film, sur la surface de cette paroi interne. Ce film d'agents de démoulage agit comme une couche protectrice anti-collante. Cependant, lorsqu'un objet doit être collé sur la paroi interne du bandage pneumatique cuit (ou vulcanisé) il est nécessaire de retirer le film d'agents de démoulage par grattage ou bien à l'aide de solvant afin de coller l'objet.

[0017] De manière surprenante, les compositions auto-obturantes conformes à l'invention peuvent être déposées sur la paroi interne du bandage pneumatique cuit, sans nécessité un retrait du film d'agents de démoulage. Il en résulte une simplification du procédé de dépose de la composition auto-obturante, un gain de temps et de sécurité pour les manufacturiers.

1 - DESCRIPTION DES FIGURES

[0018] La figure 1 représente de manière schématique (sans respecter une échelle spécifique) une coupe radiale d'un bandage pneumatique incorporant un stratifié conforme à l'invention.

[0019] Les figures 2 à 5 illustrent différents aspects de la méthode de test de la résistance à une perte de pression d'un pneumatique dans le cas d'un pneumatique comportant une couche auto-obturante sur sa paroi interne.

[0020] La figure 2 illustre le cas d'une perforation avec un débit de fuite nul.

[0021] La figure 3(a) et 3(b) illustrent le cas d'une perforation avec de très faible débit de fuite.

[0022] La figure 4 illustre le cas d'une perforation avec un faible débit de fuite.

[0023] Les figures 5(a) et 5(b) illustrent les cas d'une perforation avec un débit de fuite rapide.

2. – METHODES UTILISEES

2.1 - Méthode de mesure de la masse molaire moyenne en nombre, de la masse molaire moyenne en poids et de l'indice de polydispersité.

[0024] La masse molaire moyenne en nombre (Mn), la masse molaire moyenne en poids (Mw) et l'indice de polydispersité (Ip) des constituants utilisables dans les compositions des couches du stratifié conforme à l'invention (élastomère thermoplastique A styrénique, huile d'extension et élastomère thermoplastique B à bloc isobutylène, ...), sont déterminés de manière connue, par chromatographie d'exclusion stérique (SEC : Size Exclusion

Chromatography) triple détection. Cette technique présente l'avantage de mesurer des masses molaires moyennes directement sans calibration.

[0025] On détermine dans un premier temps l'incrément d'indice de réfraction d*n*/d*c* de l'échantillon (i.e. du constituant de la composition dont on souhaite déterminer la Mn et le cas échéant la Mw et l'Ip). Pour cela, l'échantillon est préalablement solubilisé dans du tétrahydrofurane à différentes concentrations connues précisément (0,5 g/L; 0,7 g/L; 0,8 g/L; 1 g/L et 1,5 g/L) ; puis chaque solution est filtrée sur filtre de porosité 0,45 µm. Chaque solution est ensuite injectée directement à l'aide d'un pousse seringue dans un réfractomètre différentiel Wyatt de dénomination commerciale « OPTILAB T-REX » de longueur d'onde 658 nm et thermostaté à 35°C. Pour chaque concentration est mesuré l'indice de réfraction par le réfractomètre. Le logiciel ASTRA de chez Wyatt réalise une droite du signal du détecteur en fonction de la concentration de l'échantillon. Le logiciel ASTRA détermine automatiquement le coefficient directeur de la droite correspondant à l'incrément d'indice de réfraction de l'échantillon dans du tétrahydrofurane à 35°C (d*n*/d*c)* et à la longueur d'onde de 658 nm.

[0026] Pour déterminer les masses molaires moyennes, on utilise la solution de l'échantillon à 1 g/l précédemment préparée et filtrée que l'on injecte dans le système chromatographique. L'appareillage utilisé est une chaîne chromatographique « WATERS alliance ». Le solvant d'élution est le tétrahydrofurane antioxydé, avec du BHT (2,6-diter-butyle 4-hydroxy toluène) de 250 ppm, le débit est de 1 $mL.min^{-1}$, la température du système de 35° C et la durée d'analyse de 60 min. Les colonnes utilisées sont un jeu de trois colonnes AGILENT de dénomination commerciale « PL GEL MIXED B LS». Le volume injecté de la solution de l'échantillon est 100 µL. Le système de détection est composé d'un viscosimètre différentiel Wyatt de dénomination commerciale « VISCOSTAR II », d'un réfractomètre différentiel Wyatt de dénomination commerciale « OPTILAB T-REX » de longueur d'onde 658 nm, d'un détecteur à diffusion de lumière statique multi angle Wyatt de longueur d'onde 658 nm et de dénomination commerciale « DAWN HELEOS 8+ ».

[0027] Pour le calcul de Mn, Mw et Ip, est intégrée la valeur de l'incrément d'indice de réfraction d*n*/d*c* de la solution de l'échantillon à 1 g/L obtenue ci-dessus. Le logiciel d'exploitation des données chromatographiques est le système « ASTRA de Wyatt ».

2.2 – Méthode de mesure des épaisseurs des couches

[0028] La mesure des épaisseurs des couches s'effectue selon toute méthode usuelle connue de l'homme du métier.

[0029] Par exemple, on dispose d'un échantillon (2 cm * 2 cm) du stratifié multicouche que l'on pose sur un support d'observation magnétique semi-sphérique d'un stéréomicroscope Leica M205C. On observe le stratifié couche par couche afin de mesurer l'épaisseur de chacune des couche du stratifié.

2.3 – Méthode de mesure de la température de transition vitreuse Tg des polymères

[0030] La température de transition vitreuse Tg (ci-après appelée Tg) est mesurée de manière connue par DSC (Differential Scanning Calorimetry) selon la norme ASTM D3418 de 1999.

3 – DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

[0031] L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière de la description, des figures et des exemples de réalisation.

[0032] Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des pourcentages en masse.

[0033] 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).

[0034] Dans la présente demande, on entend par « partie pour cent d'élastomère » ou « pce » (usuellement « phr » en anglais) la partie en poids d'un constituant pour cent parties en poids d'élastomères, tous les élastomères étant confondus, thermoplastiques ou non thermoplastiques, diénique ou oléfiniques...

[0035] Dans le cadre de l'invention, les produits carbonés mentionnés dans la description peuvent être d'origine fossile ou biosourcée. 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.

3.1 - Composition auto-obturante

[0036] Un premier objet de la présente invention concerne une composition auto-obturante à base d'au moins:

- un élastomère thermoplastique A styrénique;
- un élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène, ledit élastomère thermoplastique B étant différent dudit élastomère thermoplastique A ; et

- 140 pce d'une huile d'extension ayant une masse moyenne en nombre Mn inférieure ou égale à 5000 g/mol.

[0037] La composition auto-obturante de l'invention précédemment décrite 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.

[0038] Par « composition à base de » au sens de la présente invention, il faut entendre une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction des différents constituants utilisés, certains de ces constituants de base étant susceptibles de, ou destinés à réagir entre eux, aux moins en partie, lors des différentes phases de fabrication de la composition, en particulier au cours de son extrusion ou lors de la phase de mélange.

3.1.1 - Constituants de la composition auto-obturante

- ***Elastomère thermoplastique A styrénique***

[0039] Comme mentionné précédemment, les compositions conformes à l'invention comprend au moins un (c'est-à-dire un ou plusieurs) élastomère thermoplastique A styrénique.

[0040] 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 blocs rigides thermoplastiques styréniques reliées par des séquences souples élastomères.

[0041] L'élastomère thermoplastique A styrénique utilisé pour la mise en œuvre de l'invention est un copolymère à blocs dont la nature chimique des blocs thermoplastiques et des blocs élastomères peut varier.

Structure de l'élastomère thermoplastique A styrénique

[0042] La masse molaire moyenne en nombre (notée Mn) de l'élastomère thermoplastique A styrénique est préférentiellement inférieure ou égale à 500000 g/mol. Plus préférentiellement, elle est comprise dans un domaine allant de 30000 à 500000 g/mol, de préférence de 40000 à 400000 g/mol, plus préférentiellement encore de 50000 g/mol à 300000 g/mol. En dessous des minima indiqués, la cohésion entre les chaînes d'élastomère de l'élastomère thermoplastique styrénique, notamment en raison de sa dilution éventuelle (en présence d'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 mise en œuvre. Ainsi, on a

constaté qu'une valeur comprise dans un domaine préféré de 50000 à 300000 g/mol était particulièrement bien adaptée, notamment à une utilisation de l'élastomère thermoplastique A styrénique dans une composition auto-obturante selon l'invention.

[0043] La masse molaire moyenne en nombre (Mn), la masse molaire moyenne en poids (Mw) et l'indice de polydispersité de l'élastomère thermoplastique A styrénique sont déterminés de manière connue, par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) triple détection telle que décrite ci-dessus.

[0044] La valeur de l'indice de polydispersité Ip (rappel : Ip = Mw/Mn avec Mw masse molaire moyenne en poids et Mn masse molaire moyenne en nombre) de l'élastomère thermoplastique A styrénique est de préférence inférieure à 3 ; plus préférentiellement inférieure à 2 et encore plus préférentiellement inférieure à 1,5.

[0045] De manière connue, les TPS présentent deux pics de température de transition vitreuse Tg, la température la plus basse étant relative à la partie élastomère du TPS, et la température la plus haute étant relative à la partie thermoplastique styrénique du TPS. Ainsi, les blocs souples des TPS se définissent par une Tg inférieure à la température ambiante (25°C), tandis que les blocs rigides ont une Tg supérieure à 80°C.

[0046] Dans la présente demande, lorsqu'il est fait référence à la température de transition vitreuse de l'élastomère thermoplastique A styrénique, il s'agit de la Tg relative au bloc élastomère. L'élastomère thermoplastique A styrénique présente préférentiellement une température Tg qui est préférentiellement inférieure à 25°C, plus préférentiellement inférieure ou égale à 10°C. Une valeur de Tg supérieure à ces minima peut diminuer les performances de la composition auto-obturante lors d'une utilisation à très basse température ; pour une telle utilisation, la Tg de l'élastomère thermoplastique A styrénique est plus préférentiellement encore inférieure ou égale à -10°C. De manière préférentielle également, la Tg de l'élastomère thermoplastique A styrénique est supérieure ou égale à -100°C.

[0047] Pour être de nature à la fois élastomère et thermoplastique, le TPS doit être muni de blocs suffisamment incompatibles (c'est-à-dire différents du fait de leur masse, de leur polarité ou de leur Tg respectives) pour conserver leurs propriétés propres de bloc élastomère ou thermoplastique.

[0048] Les TPS peuvent être des copolymères avec un petit nombre de blocs (moins de 5, typiquement 2 ou 3), auquel cas ces blocs ont de préférence des masses élevées, supérieures à 15000 g/mol. Ces TPS peuvent être par exemple des copolymères diblocs, comprenant un bloc thermoplastique styrénique et un bloc élastomère. Ce sont souvent aussi 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 souvent au minimum plus de 5, généralement plus de 10 unités de base (par exemple unités styrène et unités butadiène pour un copolymère blocs styrène/ butadiène/ styrène).

[0049] Les TPS peuvent aussi comprendre un grand nombre de blocs (plus de 30, typiquement de 50 à 500) plus petits, auquel cas ces blocs ont de préférence des masses peu élevées, par exemple de 500 à 5000 g/mol, ces TPS seront appelés TPS multiblocs par la suite, et sont un enchaînement blocs élastomères – blocs thermoplastiques styréniques.

[0050] Selon une première variante, l'élastomère thermoplastique A styrénique se présente sous une forme linéaire. Par exemple, l'élastomère thermoplastique A styrénique est un copolymère diblocs : bloc thermoplastique / bloc élastomère. L'élastomère thermoplastique A styrénique peut aussi être un copolymère triblocs : bloc thermoplastique / bloc élastomère / bloc thermoplastique, c'est-à-dire un bloc élastomère central et de deux blocs thermoplastiques terminaux, à chacune des deux extrémités du bloc élastomère. Egalement, l'élastomère thermoplastique A styrénique multiblocs peut être un enchaînement linéaire de blocs élastomères – blocs thermoplastiques.

[0051] Selon une autre variante de l'invention, l'élastomère thermoplastique A styrénique utilisable pour les besoins de l'invention se présente sous une forme étoilée à au moins trois branches. Par exemple, l'élastomère thermoplastique A styrénique peut alors se composer d'un bloc élastomère étoilé à au moins trois branches et d'un bloc thermoplastique styrénique, situé à l'extrémité de chacune des branches du bloc élastomère. Le nombre de branches de l'élastomère central peut varier, par exemple de 3 à 12, et de préférence de 3 à 6.

[0052] Selon une autre variante de l'invention, l'élastomère thermoplastique A styrénique se présente sous une forme branchée ou dendrimère. L'élastomère thermoplastique A styrénique peut alors se composer d'un bloc élastomère branché ou dendrimère et d'un bloc thermoplastique styrénique, situé à l'extrémité des branches du bloc élastomère dendrimère.

[0053] Préférentiellement, l'élastomère thermoplastique A styrénique est choisi dans le groupe constitué par les élastomères thermoplastiques styréniques triblocs et les mélanges de ces élastomères.

Nature des blocs élastomères de l'élastomère thermoplastique A styrénique

[0054] Les blocs élastomères de l'élastomère thermoplastique A styrénique pour les besoins de l'invention, peuvent être tous les élastomères connus de l'homme de l'art. Ils possèdent de préférence 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 de l'élastomère thermoplastique A styrénique est supérieure à -100°C.

[0055] Pour les blocs élastomères à chaîne carbonée, si le bloc élastomère de l'élastomère thermoplastique A styrénique comporte des insaturations éthyléniques (c'est-à-dire des doubles liaisons carbone - carbone), on parlera alors d'un bloc élastomère insaturé ou diénique (ou élastomère thermoplastique styrénique insaturé). Si le bloc élastomère de l'élastomère thermoplastique A styrénique ne comporte pas d'insaturation éthylénique, on parlera d'un bloc élastomère saturé (ou élastomère thermoplastique styrénique saturé).

[0056] Dans le cas des blocs élastomères insaturés, ce bloc élastomère de l'élastomère thermoplastique A styrénique 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.

[0057] Préférentiellement, des dienes conjugués en C_4–C_{14} peuvent être polymérisés ou copolymérisés pour constituer un bloc élastomère diénique. De préférence, ces dienes 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.

[0058] Selon une variante, les monomères diéniques polymérisés pour former la partie élastomère de l'élastomère thermoplastique A styrénique peuvent être copolymérisés, de manière statistique, avec au moins un autre monomère de manière à former un bloc élastomère insaturé. Selon cette variante, la fraction molaire en monomère polymérisé autre qu'un monomère diénique, par rapport au nombre total de motifs du bloc élastomère, doit être telle que ce bloc garde ses propriétés d'élastomère. Avantageusement 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 %.

[0059] A titre d'illustration, cet autre monomère susceptible de copolymériser avec le monomère diénique peut être choisi parmi les monomères éthyléniques tels que l'éthylène, le propylène, le butylène, , 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.

[0060] Lorsque le co-monomère est de type vinylaromatique, il représente avantageusement une fraction en motifs sur le nombre total de motifs du bloc thermoplastique molaire 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.

[0061] Préférentiellement, l'élastomère thermoplastique A styrénique utilisable dans les compositions auto-obturantes de l'invention est choisi dans le groupe constitué par les élastomères thermoplastiques styréniques saturés et les mélanges de ces élastomères.

[0062] Plus préférentiellement encore, l'élastomère thermoplastique A styrénique utilisable dans les compositions de l'invention est choisi dans le groupe constitué par les élastomères thermoplastiques styréniques triblocs saturés et le mélanges de ces élastomères.

[0063] 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 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.

[0064] Dans le cas des blocs élastomères saturés, ce bloc élastomère de l'élastomère thermoplastique A styrénique 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 % , plus préférentiellement de plus de 85 %, plus préférentiellement de plus de 90 % et encore plus préférentiellement de plus de 95 %.

[0065] A titre d'illustration, les autres monomère susceptibles de copolymériser avec le monomère éthylénique peut être choisi parmi les monomères diènes (tels que définis ci-dessous, plus particulièrement, les monomères diènes conjugués ayant 4 à 14 atomes de carbone tels que définis ci-après (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.

[0066] Lorsque le co-monomère est de type vinylaromatique, le taux pondéral de ce co-monomère par rapport au poids total du bloc élastomère est compris dans un domaine allant 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 bas, notamment le styrène, 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.

[0067] Lorsque le co-monomère est de type diénique, le taux pondéral de ce co-monomère par rapport au poids total du bloc élastomère est compris dans un domaine allant de 0 à 15%, préférentiellement allant de 0 à 10% et encore plus préférentiellement allant de 0 à 5%. A titre de co-monomère diénique conviennent notamment les diènes conjugués en C_4–C_{14}. 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, le 1-vinyl-1,3-cyclohexadiène ou leur mélange. Plus préférentiellement le diène conjugué est l'isoprène ou un mélange contenant de l'isoprène.

[0068] Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, les blocs élastomères de l'élastomère thermoplastique A styrénique présentent au total, une masse molaire moyenne en nombre (« Mn ») allant de 25000 g/mol à 350000g/mol, de préférence de 35000 g/mol à 250000 g/mol de manière à conférer à l'élastomère thermoplastique A styrénique de bonnes propriétés élastomériques et une tenue mécanique suffisante et compatible avec l'utilisation dans une composition auto-obturante.

[0069] Le bloc élastomère peut également être un bloc comprenant plusieurs types de monomères éthyléniques, diéniques ou styréniques tels que définis ci-dessus.

[0070] Le bloc élastomère peut également être constitué de plusieurs blocs élastomères tels que définis ci-dessus.

Nature des blocs thermoplastiques styréniques de l'élastomère thermoplastique A styrénique

[0071] La proportion des blocs thermoplastiques styréniques par rapport à l'élastomère thermoplastique A styrénique, tel que défini pour l'utilisation dans les compositions auto-obturante, est déterminée notamment par les propriétés de thermoplasticité que doit présenter ledit copolymère. Les blocs thermoplastiques styrénique sont préférentiellement présents dans des proportions suffisantes pour préserver le caractère thermoplastique de l'élastomère thermoplastique A utilisable dans les compositions auto-obturantes de l'invention. Le taux minimum de blocs thermoplastiques styréniques dans l'élastomère thermoplastique A styrénique peut varier en fonction des conditions d'utilisation du copolymère. D'autre part, la capacité de l'élastomère thermoplastique A styrénique à se déformer lors de la préparation de la composition auto-obturante peut également contribuer à déterminer la proportion des blocs thermoplastiques styréniques.

[0072] Les blocs thermoplastiques styréniques sont obtenus à partir de monomères styréniques.

[0073] Par monomère styrénique doit être entendu dans la présente description tout monomère comprenant du styrène, non substitué comme substitué ; parmi les styrènes substitués peuvent être cités par exemple les méthylstyrènes (par exemple l'o-méthylstyrène, le m-méthylstyrène ou le p-méthylstyrène, l'alpha-méthylstyrène, l'alpha-2-diméthylstyrène, l'alpha-4-diméthylstyrène ou le diphényléthylène), le para-tertio-butylstyrène, les chlorostyrènes (par exemple l'o-chlorostyrène, le m-chlorostyrène, le p-chlorostyrène, le 2,4-dichlorostyrène, le 2,6-dichlorostyrène ou le 2,4,6-trichlorostyrène), les bromostyrènes (par exemple l'o-bromostyrène, le m-bromostyrène, le p-bromostyrène, le 2,4-dibromostyrène, le 2,6-dibromostyrène ou les 2,4,6-tribromostyrène), les fluorostyrènes (par exemple l'o-fluorostyrène, le m-fluorostyrène, le p-fluorostyrène, le 2,4-difluorostyrène, le 2,6-difluorostyrène ou les 2,4,6-trifluorostyrène) ou encore le para-hydroxy-styrène.

[0074] De préférence, le taux pondéral de monomères styréniques (de préférence monomère styrène), dans l'élastomère thermoplastique A styrénique, 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 auto-obturante peut être affectée. Pour ces raisons, le taux pondéral de monomères styréniques (de préférence monomère styrène) dans l'élastomère thermoplastique A styrénique est plus préférentiellement compris entre 10 % et 40 %.

[0075] De préférence, les blocs thermoplastiques de l'élastomère thermoplastique A styrénique présentent au total, une masse molaire moyenne en nombre (« Mn ») allant de 5 000 g/mol à 150 000 g/mol, de manière à conférer à l'élastomère thermoplastique A styrénique de bonnes propriétés élastomériques et une tenue mécanique suffisante et compatible avec l'utilisation dans une composition auto-obturante.

[0076] Le bloc thermoplastique peut également être constitué de plusieurs blocs thermoplastiques tels que définis ci-dessus.

Exemples d'élastomères thermoplastiques A styréniques

[0077] Les élastomères thermoplastiques A styréniques sont bien connus de l'homme du métier et sont disponibles dans le commerce.

[0078] Préférentiellement, l'élastomère thermoplastique A styrénique utilisable dans les compositions auto-obturantes conformes à l'invention est un élastomère thermoplastique styrénique dont la partie élastomère est saturée, et comportant des blocs styrèniques et des blocs alkylènes. Les blocs alkylènes sont préférentiellement de l'éthylène, du propylène, du butylène. Par exemple, cet élastomère thermoplastique A styrénique saturé est choisi dans le groupe constitué les copolymères styrène/ éthylène/ butylène (SEB), les copolymères styrène/ éthylène/ propylène (SEP), les copolymères styrène/ éthylène/ éthylène/ propylène (SEEP), les copolymères styrène/ éthylène/ butylène/ styrène (SEBS), les copolymères styrène/ éthylène/ propylène/ styrène (SEPS), les copolymères styrène/ éthylène/ éthylène/ propylène/ styrène (SEEPS) et les mélanges de ces copolymères.

[0079] Plus préférentiellement encore, l'élastomère thermoplastique A styrénique utilisable dans les compositions auto-obturantes conformes à l'invention est un élastomère thermoplastique styrénique 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.

[0080] Préférentiellement, l'élastomère thermoplastique A styrénique est choisi dans le groupe constitué par les élastomères thermoplastiques styréniques triblocs saturés et les mélanges de ces élastomères.

[0081] De préférence, cet élastomère thermoplastique A styrénique triblocs saturé est un élastomère thermoplastique styrénique 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.

[0082] A titre d'exemples d'élastomères thermoplastiques A styréniques commercialement disponibles, on peut citer les élastomères de type SEPS, SEEPS, ou SEBS commercialisés par la société Kraton sous la dénomination « Kraton G » (e.g. produits G1650, G1651,

G1654, G1730) ou la société Kuraray sous la dénomination "Septon" (e.g. « Septon 2007 », « Septon 4033 », « Septon 8004 »).

- **Elastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène**

[0083] Comme décrit précédemment, les compositions auto-obturantes conformes à l'invention comprennent au moins un (c'est-à-dire un ou plusieurs) élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène.

[0084] L'élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène est un élastomère thermoplastique (en abrégé « TPE »). Les TPE ont une structure intermédiaire entre polymères thermoplastiques et élastomères. Ce sont des copolymères à blocs, constitués de blocs rigides, thermoplastiques, reliés par des blocs souples, élastomères.

[0085] L'élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène est différent de l'élastomère thermoplastique A styrénique. Par « différent de l'élastomère thermoplastique A » on entend au sens de la présente invention, que l'élastomère thermoplastique A styrénique et l'élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène n'ont pas la même microstructure. Ils peuvent notamment avoir des séquences souples élastomère de nature chimique différente et/ou des séquences de blocs thermoplastiques de nature chimique différente.

Structure de l'élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène

[0086] La masse moléculaire moyenne en nombre (noté Mn) de l'élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène est préférentiellement inférieure ou égale à 500000 g/mol. Plus préférentiellement, elle est comprise dans un domaine allant de 30000 à 500000 g/mol, plus préférentiellement de 40000 à 400000 g/mol. En dessous des minima indiqués, la cohésion entre les chaînes d'élastomère de l'élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène, notamment en raison de sa dilution éventuelle (en présence d'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 mise en œuvre. Ainsi, on a constaté qu'une valeur comprise dans un domaine préféré allant de 40000 à 300000 g/mol était particulièrement bien adaptée, notamment à une utilisation de l'élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène dans une composition auto-obturante.

[0087] La masse molaire moyenne en nombre (Mn), la masse molaire moyenne en poids (Mw) et l'indice de polydispersité (Ip) de l'élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène sont déterminés de manière connue, par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) triple détection telle que décrite ci-dessus.

[0088] La valeur de l'indice de polydispersité Ip (rappel : Ip = Mw/Mn avec Mw masse molaire moyenne en poids et Mn masse molaire moyenne en nombre) de l'élastomère thermoplastique styrénique est de préférence inférieure à 3 ; plus préférentiellement inférieure à 2 et encore plus préférentiellement inférieure à 1,5.

[0089] De manière connue, les TPE présentent deux pics de température de transition vitreuse Tg, la température la plus basse étant relative à la partie élastomère du TPE, et la température la plus haute étant relative à la partie thermoplastique du TPE. Ainsi, les blocs souples des TPE se définissent par une Tg inférieure à la température ambiante (25°C), tandis que les blocs rigides ont une Tg supérieure à 80°C.

[0090] Dans la présente demande, lorsqu'il est fait référence à la température de transition vitreuse du TPE, il s'agit de la Tg relative au bloc élastomère. Le TPE présente préférentiellement une Tg qui est préférentiellement inférieure ou égale à 25°C, plus préférentiellement inférieure ou égale à 10°C. Une valeur de Tg supérieure à ces minima peut diminuer les performances de la composition auto-obturante lors d'une utilisation à très basse température ; pour une telle utilisation, la Tg du TPE est plus préférentiellement encore inférieure ou égale à -10°C. De manière préférentielle également, la Tg du TPE est supérieure à -100°C.

[0091] Pour être de nature à la fois élastomère et thermoplastique, le TPE doit être muni de blocs suffisamment incompatibles (c'est-à-dire différents du fait de leur masse, de leur polarité ou de leur Tg respectives) pour conserver leurs propriétés propres de bloc élastomère ou thermoplastique.

[0092] Les TPE peuvent être des copolymères avec un petit nombre de blocs (moins de 5, typiquement 2 ou 3), auquel cas ces blocs ont de préférence des masses élevées, supérieures à 15000 g/mol. Ces TPE peuvent être par exemple des copolymères diblocs, comprenant un bloc thermoplastique et un bloc élastomère. Ce sont souvent aussi 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 souvent au minimum plus de 5, généralement plus de 10 unités de base.

[0093] Les TPE peuvent aussi comprendre un grand nombre de blocs (plus de 30, typiquement de 50 à 500) plus petits, auquel cas ces blocs ont de préférence des masses peu élevées, par exemple de 500 à 5000 g/mol, ces TPE seront appelés TPE multiblocs par la suite, et sont un enchaînement blocs élastomères – blocs thermoplastiques.

[0094] Selon une première variante, l'élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène se présente sous une forme linéaire. Par exemple, l'élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène est un copolymère diblocs : bloc thermoplastique / bloc élastomère.

L'élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène peut aussi être un copolymère triblocs : bloc thermoplastique / bloc élastomère / bloc thermoplastique, c'est-à-dire un bloc élastomère central et de deux blocs thermoplastiques terminaux, à chacune des deux extrémités du bloc élastomère. Egalement, l'élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène multiblocs peut être un enchaînement linéaire de blocs élastomères – blocs thermoplastiques.

[0095] Préférentiellement, l'élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène est un élastomère thermoplastique diblocs.

[0096] Selon une autre variante de l'invention, l'élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène utile pour les besoins de l'invention se présente sous une forme étoilée à au moins trois branches. Par exemple, l'élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène peut alors se composer d'un bloc élastomère étoilé à au moins trois branches et d'un bloc thermoplastique, situé à l'extrémité de chacune des branches du bloc élastomère. Le nombre de branches de l'élastomère central peut varier, par exemple de 3 à 12, et de préférence de 3 à 6.

[0097] Selon une autre variante de l'invention, le l'élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène se présente sous une forme branchée ou dendrimère. L'élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène peut alors se composer d'un bloc élastomère branché ou dendrimère et d'un bloc thermoplastique, situé à l'extrémité des branches du bloc élastomère dendrimère.

Nature des blocs élastomères de l'élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène

[0098] Les blocs élastomères de l'élastomère thermoplastiques B à bloc polyisobutylène pour les besoins de l'invention, peuvent être tous les blocs polyisobutylène connus de l'homme de l'art.

[0099] De préférence, le bloc polyisobutylène de l'élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène est composé majoritairement d'unités issues monomère isobutylène. Par majoritairement, on entend un taux pondéral en monomère isobutylène par rapport au poids total du bloc polyisobutylène le plus élevé, et de préférence un taux pondéral de plus de 50%, plus préférentiellement de plus de 75.

[00100] De préférence, le bloc polyisobutylène de l'élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène présente un taux pondéral en unités issues du monomère isobutylène supérieur ou égal à 85% en poids par rapport au poids du bloc polyisobutylène.

[00101] Le bloc polyisobutylène l'élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène peut aussi comprendre avantageusement également un taux d'unités issues d'un ou de plusieurs monomères diènes conjugués insérées dans la chaîne polymérique du

bloc polyisobutylène allant préférentiellement jusqu'à 10% en poids par rapport au poids du bloc polyisobutylène. Au-dessus de 10% en poids, on peut observer une baisse de la résistance à la thermooxydation et à l'oxydation à l'ozone des compositions auto-obturantes conformes à l'invention.

[00102] Les diènes conjugués pouvant être copolymérisés avec l'isobutylène pour constituer le bloc polyisobutylène de l'élastomère thermoplastique B sont des diènes conjugués en C_4–C_{14}. 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-néopentylbutadiène, le 1,3-cyclopentadiène, le 1,3-cyclohexadiène, 1-vinyl-1,3-cyclohexadiène ou leur mélange. Plus préférentiellement le diène conjugué est l'isoprène ou un mélange contenant de l'isoprène.

[00103] Le bloc polyisobutylène, selon un aspect avantageux d'un objet de l'invention, peut être halogéné et comporter des atomes d'halogène dans sa chaîne. Cette halogénation permet d'améliorer la compatibilité des compositions auto-obturantes avec les autres éléments adjacents constitutifs d'un bandage pneumatique. L'halogénation se fait au moyen de brome ou de chlore, préférentiellement du brome, sur les unités issues de diènes conjugués de la chaîne polymérique du bloc polyisobutylène. Seule une partie de ces unités réagit avec l'halogène.

[00104] De préférence, le bloc polyisobutylène de l'élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène présente une masse moléculaire moyenne en nombre (« Mn ») allant de 20000 g/mol à 350000 g/mol, de préférence 25000 g/mol à 250000 g/mol de manière à conférer audit élastomère thermoplastique de bonnes propriétés élastomériques et une tenue mécanique suffisante et compatible avec l'application d'une composition auto-obturante dans un objet pneumatique, tel qu'un bandage pneumatique.

[00105] Le bloc polyisobutylène peut également être constitué de plusieurs blocs élastomères polyisobutylènes tels que définis ci-dessus.

Nature des blocs thermoplastiques de l'élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène

[00106] On utilisera pour la définition des blocs thermoplastiques la caractéristique de température de transition vitreuse (Tg) du bloc rigide thermoplastique. Cette caractéristique est bien connue de l'homme du métier. Elle permet notamment de choisir la

température de mise en œuvre industrielle (transformation). Dans le cas d'un polymère (ou d'un bloc de polymère) amorphe, la température de mise en œuvre est choisie sensiblement supérieure à la Tg. Dans le cas spécifique d'un polymère (ou d'un bloc de polymère) semi-cristallin, on peut observer une température de fusion alors supérieure à la température de transition vitreuse. Dans ce cas, c'est plutôt la température de fusion (Tf) qui permet de choisir la température de mise en œuvre du polymère (ou bloc de polymère) considéré. Ainsi, par la suite, lorsqu'on parlera de « Tg (ou Tf, le cas échéant) », il faudra considérer qu'il s'agit de la température utilisée pour choisir la température de mise œuvre.

[00107] Pour les besoins de l'invention, les élastomères thermoplastiques B à bloc polyisobutylène comprennent un ou plusieurs bloc(s) thermoplastique(s), de préférence un bloc thermoplastique, ayant de préférence une Tg (ou Tf, le cas échéant) supérieure ou égale à 80°C et constitué(s) à partir de monomères polymérisés. Préférentiellement, ce bloc thermoplastique a une Tg (ou Tf, le cas échéant) comprise dans un domaine variant de 80°C à 250°C. De préférence, la Tg (ou Tf, le cas échéant) de ce bloc thermoplastique est préférentiellement de 80°C à 200°C, plus préférentiellement de 80°C à 180°C.

[00108] Préférentiellement, l'élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène comprend, à au moins l'une des extrémités du bloc polyisobutylène, un bloc thermoplastique dont la température de transition vitreuse Tg est supérieure ou égale à 80°C.

[00109] La proportion des blocs thermoplastiques par rapport à l'élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène, tel que défini pour la mise en œuvre de l'invention, est déterminée d'une part par les propriétés de thermoplasticité que doit présenter ledit copolymère. Les blocs thermoplastiques ayant une Tg (ou Tf, le cas échéant) supérieure ou égale à 80°C sont préférentiellement présents dans des proportions suffisantes pour préserver le caractère thermoplastique de l'élastomère selon l'invention. Le taux minimum de blocs thermoplastiques ayant une Tg (ou Tf, le cas échéant) supérieure ou égale à 80°C dans le TPE peut varier en fonction des conditions d'utilisation du copolymère.

[00110] Les blocs thermoplastiques ayant une Tg (ou Tf, le cas échéant) supérieure ou égale à 80°C peuvent être constitués à partir de monomères polymérisés de diverse nature, notamment, ils peuvent constituer les blocs suivants ou leurs mélanges :

- les polyoléfines (polyéthylène, polypropylène)
- les polyuréthannes ;
- les polyamides ;
- les polyesters ;
- les polyacétals ;

- les polyéthers (polyoxyde d'éthylène, polyphénylène éther) ;
- les polysulfures de phénylène ;
- les polyfluorés (FEP, PFA, ETFE) ;
- les polystyrènes (détaillés ci-dessous) ;
- les polycarbonates ;
- les polysulfones ;
- le polyméthylméthacrylate
- le polyétherimide.

[00111] Les blocs thermoplastiques ayant une Tg (ou Tf, le cas échéant) supérieure ou égale à 80°C peuvent aussi être obtenus à partir de monomères choisis parmi les composés suivants et leurs mélanges :

- l'acénaphthylène : l'homme de l'art pourra par exemple se référer à l'article de Z. Fodor et J.P. Kennedy, Polymer Bulletin 1992 29(6) 697-705 ;
- l'indène et ses dérivés tels que par exemple le 2-méthylindène, le 3-méthylindène, le 4-méthylindène, les diméthyl-indène, le 2-phénylindène, le 3-phénylindène et le 4-phénylindène ; l'homme de l'art pourra par exemple se référer au document de brevet US4946899, par les inventeurs Kennedy, Puskas, Kaszas et Hager et aux documents J. E. Puskas, G. Kaszas, J.P. Kennedy, W.G. Hager Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry (1992) 30, 41 et J.P. Kennedy, N. Meguriya, B. Keszler, Macromolecules (1991) 24(25), 6572-6577 ;
- l'isoprène, conduisant alors à la formation d'un certain nombre d'unités polyisoprène 1,4-trans et d'unités cyclisées selon un processus intramoléculaire ; l'homme de l'art pourra par exemple se référer aux documents G. Kaszas, J.E. Puskas, .P. Kennedy Applied Polymer Science (1990) 39(1) 119-144 et J.E. Puskas, G. Kaszas, J.P. Kennedy, Macromolecular Science, Chemistry A28 (1991) 65-80.

[00112] De préférence, l'élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène est choisi dans le groupe constitué par les copolymères thermoplastiques à blocs polystyrèniques et polyisobutylènes et les mélanges de ces copolymères.

[00113] Les blocs polystyrèniques sont obtenus à partir de monomères styréniques. Par monomère styrénique doit être entendu dans la présente description tout monomère comprenant du styrène, non substitué comme substitué ; parmi les styrènes substitués peuvent être cités par exemple les méthylstyrènes (par exemple l'o-méthylstyrène, le m-méthylstyrène ou le p-méthylstyrène, l'alpha-méthylstyrène, l'alpha-2-diméthylstyrène, l'alpha-4-diméthylstyrène ou le diphényléthylène), le para-tertio-butylstyrène, les chlorostyrènes (par exemple l'o-chlorostyrène, le m-chlorostyrène, le p-chlorostyrène, le 2,4-dichlorostyrène, le 2,6-dichlorostyrène ou

le 2,4,6-trichlorostyrène), les bromostyrènes (par exemple l'o-bromostyrène, le m-bromostyrène, le p-bromostyrène, le 2,4-dibromostyrène, le 2,6-dibromostyrène ou les 2,4,6-tribromostyrène), les fluorostyrènes (par exemple l'o-fluorostyrène, le m-fluorostyrène, le p-fluorostyrène, le 2,4-difluorostyrène, le 2,6-difluorostyrène ou les 2,4,6-trifluorostyrène) ou encore le para-hydroxy-styrène.

[00114] De préférence, le bloc thermoplastique de l'élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène comprend des unités issues d'un monomère choisi dans le groupe constitué par styrène, méthylstyrènes, para-tertio-butylstyrène, chlorostyrènes, bromostyrènes, fluorostyrènes, para-hydroxy-styrène, et les mélanges de ces monomères.

[00115] Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le taux pondéral de monomères styréniques (de préférence de monomères styrène), dans l'élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène, est compris entre 5% et 50%. En dessous du minimum indiqué, le caractère thermoplastique de l'élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène risque de diminuer de manière sensible tandis qu'au-dessus du maximum préconisé, l'élasticité de la composition auto-obturante peut être affectée. Pour ces raisons, le taux pondéral de monomères styréniques (de préférence de monomères styrène) est plus préférentiellement compris entre 10% et 40%.

[00116] Selon une variante de l'invention, le monomère polymérisé (de préférence monomères styréniques, plus préférentiellement de monomères styrène) tel que défini ci-dessus peut être copolymérisé avec au moins un autre monomère de manière à former un bloc thermoplastique ayant une Tg (ou Tf, le cas échéant) telle que définie ci-dessus.

[00117] A titre d'illustration, cet autre monomère (co-monomère) susceptible de copolymériser avec le monomère polymérisé (de préférence monomères styréniques, plus préférentiellement de monomères styrène), peut être choisi parmi les monomères diènes, plus particulièrement, les monomères diènes conjugués ayant 4 à 14 atomes de carbone.

[00118] A titre de co-monomère diénique conviennent notamment les diènes conjugués en C_4–C_{14}. 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, le 1-vinyl-1,3-cyclohexadiène ou leur mélange. Plus préférentiellement le diène conjugué est l'isoprène ou un mélange contenant de l'isoprène.

[00119] Selon l'invention, les blocs thermoplastiques de l'élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène présentent au total, une masse moléculaire moyenne en nombre (« Mn ») allant de 5000 g/mol à 150000g/mol, de manière à conférer à l'élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène de bonnes propriétés élastomériques et une tenue mécanique suffisante et compatible avec l'utilisation dans une composition auto-obturante.

[00120] Le bloc thermoplastique peut également être constitué de plusieurs blocs thermoplastiques tels que définis ci-dessus.

[00121] Les élastomères thermoplastiques B à bloc polyisobutylène sont bien connus de l'homme du métier et sont disponibles dans le commerce.

[00122] Préférentiellement, l'élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène utilisable dans le composition auto-obturante conforme à l'invention est un copolymère dont la partie élastomère est un bloc polyisobutylène et dont la partie thermoplastique comporte des blocs styréniques. Plus préférentiellement encore, l'élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène est choisi dans le groupe constitué par les élastomères thermoplastiques diblocs à bloc polyisobutylène et à bloc styrénique et le mélange de ces copolymères.

[00123] Préférentiellement, l'élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène est choisi dans le groupe constitué par les copolymères diblocs styrène/ isobutylène (en abrégé « SIB ») et les mélanges de ces copolymères.

Exemples d'élastomères thermoplastiques B à bloc polyisobutylène

[00124] Les élastomères thermoplastiques B à bloc polyisobutylène sont disponibles commercialement, vendus par exemple en ce qui concerne les SIB par la société KANEKA sous la dénomination « SIBSTAR » (e.g. « Sibstar 042D » pour les SIB). Ils ont par exemple été décrits, ainsi que leur synthèse, dans les documents brevet EP 731 112, US 4 946 899, US 5 260 383.

[00125] Les compositions auto-obturantes conformes à la présente invention, du fait de la présence d'au moins un élastomère thermoplastique à bloc polyisobutylène, présentent de manière surprenante de très bonnes propriétés d'auto-obturation d'une perforation faite avec un objet effilé et à parois comportant un filet tout en présentant également d'excellentes propriétés d'auto-obturation d'une perforation faite avec un objet effilé et à parois lisses.

- **Elastomère diénique**

[00126] Les compositions auto-obturantes selon l'invention telle que décrites précédemment permettent à elles seules de répondre au problème technique posé, en

particulier elles permettent d'avoir d'excellentes propriétés auto-obturantes notamment lorsqu'une perforation d'un objet pneumatique est réalisée avec un objet perforant effilé et à parois comportant un filet.

[00127] Toutefois, la composition auto-obturante conforme à l'invention peut éventuellement comprend au moins un (c'est-à-dire un ou plusieurs) élastomère diénique.

[00128] Par élastomère ou caoutchouc « diénique », doit être compris de manière connue un (on entend un ou plusieurs) élastomère issu au moins en partie (i.e. ; un homopolymère ou un copolymère) de monomères dienes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone carbone, conjuguées ou non). 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 mole). Dans la catégorie des élastomères diéniques « essentiellement insaturés », on entend en particulier par élastomère diénique « fortement insaturé » un élastomère diénique ayant un taux de motifs d'origine diénique (dienes conjugués) qui est supérieur à 50 % (% en mole).C'est ainsi que des élastomères diéniques tels que certains caoutchoucs butyle ou les copolymères de dienes et d'alpha oléfines type EPDM peuvent être qualifiés d'élastomères diéniques « essentiellement saturés » (taux de motifs d'origine diénique faible ou très faible, toujours inférieur à 15 % (% en mole). Ces définitions étant données, on entend plus particulièrement par élastomère diénique, quelle que soit la catégorie ci-dessus, susceptible d'être utilisé dans les compositions conformes à l'invention:

(a) - tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué 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 vinyle aromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone;

(c) - un copolymère ternaire obtenu par copolymérisation d'éthylène, d'une alpha-oléfine ayant 3 à 6 atomes de carbone avec un monomère diène non conjugué ayant de 6 à 12 atomes de carbone, comme par exemple les élastomères obtenus à partir d'éthylène, de propylène avec un monomère diène non conjugué du type précité tel que notamment l'hexadiène-1,4, l'éthylidène norbornène, le dicyclopentadiène;

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

[00129] De préférence, l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes (en abrégé « BR »), les polyisoprènes de synthèse (en abrégé « IR »), le

caoutchouc naturel (en abrégé « NR »), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

- **Taux d'élastomère thermoplastique A styrénique, d'élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène et éventuellement d'autres élastomères**

[00130] L'homme du métier saura, à la lumière de la description et des exemples de réalisation qui suivent, ajuster la quantité d'élastomère thermoplastique A styrénique, la quantité d'élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène dans la composition auto-obturante en fonction des conditions particulières d'usage de cette composition dans un objet pneumatique, notamment en fonction du stratifié dans lequel elle est destinée à être utilisée.

[00131] Préférentiellement, le taux d'élastomère thermoplastique A styrénique présent dans les compositions auto-obturantes conformes à l'invention est supérieur ou égale à 10 pce, de préférence est compris dans un domaine allant de 10 à 90 pce, plus préférentiellement de 20 à 80 pce, plus préférentiellement encore de 25 à 75 pce.

[00132] Préférentiellement, le taux d'élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène dans les compositions auto-obturantes conformes à l'invention est supérieur ou égal à 10 pce, de préférence est compris dans un domaine allant de 10 à 90 pce, plus préférentiellement de 20 à 80 pce, plus préférentiellement encore de 25 à 75 pce.

[00133] Préférentiellement, le taux d'élastomère diénique est compris dans un domaine allant de 0 à 20 pce, plus préférentiellement de 0 à 15 pce, plus préférentiellement encore de 0 à 10 pce.

[00134] Préférentiellement, la composition auto-obturante de l'invention ne contient pas d'élastomère diénique.

- **Huile d'extension**

[00135] Le troisième constituant essentiel de la composition auto-obturante est une huile d'extension (ou huile plastifiante), utilisée à un taux élevé, d'au moins 140 pce et ayant une masse moyenne moléculaire en nombre inférieure ou égale à 5 000 g/mol.

[00136] 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.

[00137] A 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.

[00138] 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.

[00139] 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.

[00140] 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 à une huile conventionnelle du type paraffinique.

[00141] 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.

[00142] Plus préférentiellement encore, l'huile d'extension est choisie dans le groupe constitué par les huiles polyisobutylènes et les mélanges de ces huiles.

[00143] A 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 ».

[00144] De préférence, la masse molaire moyenne en nombre (Mn) de l'huile d'extension est 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 supérieures à 5000 g/mol pourraient entraîner une rigidification excessive de la composition auto-obturante.

[00145] 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.

[00146] 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. 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.

[00147] 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.

- **Autre additifs**

[00148] Les compositions auto-obturantes selon l'invention telle que décrites précédemment permettent à elles seules de répondre au problème technique posé, en particulier elles permettent d'avoir d'excellentes propriétés auto-obturantes notamment lorsqu'une perforation d'un objet pneumatique est réalisée avec un objet perforant effilé et à parois comportant un filet.

[00149] Toutefois, elles peuvent comprendre en outre 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 avantageusement utilisables pour la coloration de la composition auto-obturante.

3.1.2 - Obtention de la composition auto-obturante

[00150] Les compositions 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.

[00151] Une première manière classique d'obtenir les compositions auto-obturantes conforme à l'invention consiste à incorporer dans une première étape l'élastomère thermoplastique A 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 A 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 A 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 A 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.

[00152] Dans une seconde étape, on introduit le produit d'extrusion obtenu dans l'étape précédente et l'élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène différent de l'élastomère thermoplastique A styrénique à l'aide d'une trémie dans une extrudeuse mono-vis ou bis-vis dont le rapport L/D entre la longueur et le diamètre de la vis est compris dans un domaine allant de 10 à 30. La température au point d'introduction par les trémies du produit d'extrusion de l'étape précédente et de l'élastomère thermoplastique A styrénique est comprise dans un domaine allant de 100 à 180°C en entrée de vis. En sortie de vis, on diminue la température qui est alors comprise dans un domaine allant de 100 à 150°C. Avec une filière cylindrique on obtient une composition auto-obturante conforme à l'invention sous forme d'un jonc ayant par exemple un diamètre compris dans un domaine allant de 10 à 20 mm. Avec une filière plate, on obtient une composition auto-obturante conforme à l'invention sous forme d'une bande (profilé) ayant par exemple une épaisseur comprise dans un domaine allant de 1 à 3 mm et une largeur comprise dans un domaine allant de 20 à 250 mm.

[00153] Lorsqu'on utilise des élastomères thermoplastiques styréniques tels que des SEPS ou des SEBS déjà étendus avec de forts taux d'huiles, on peut effectuer alors uniquement la deuxième étape d'extrusion pour obtenir les compositions auto-obturante conformes à l'invention. 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 »).

[00154] Une autre façon classique d'obtenir les compositions 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 A styrénique, l'huile d'extension et l'élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène différent de l'élastomère thermoplastique A styrénique et les éventuels additifs. 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 composition auto-obturant. Dans ce cas on obtient un « batch » qui ne présente pas de mise en forme particulière.

3.2 - Utilisation de la composition auto-obturante

[00155] Un autre objet de la présente invention concerne l'utilisation d'une composition auto-obturante et ses modes de réalisation préférés tels que définis précédemment, comme couche anti-crevaison notamment pour un objet pneumatique, en particulier pour un bandage pneumatique.

[00156] L'objet pneumatique peut être tout objet qui prend sa forme utilisable quand on le gonfle avec un gaz (ou des gaz) de gonflage tel que l'air par exemple. A titre d'exemples de tels objets pneumatiques, on peut citer les bateaux pneumatiques, les bandages pneumatiques, les ballons ou balles utilisés pour le jeu ou le sport.

[00157] Une telle couche anti-crevaison est préférentiellement disposée sur la paroi interne de l'objet pneumatique, la recouvrant totalement ou au moins en partie, mais elle peut être également intégrée complètement à sa structure interne. Par paroi interne, on entend la paroi de l'objet pneumatique en contact avec le ou les gaz de gonflage. Cette paroi est constituée d'une couche d'étanche aux gaz de gonflage. Généralement, cette couche étanche aux gaz de gonflage comprend au moins un caoutchouc butyle.

[00158] L'épaisseur de la couche anti-crevaison est préférentiellement supérieure ou égale à 0,3 mm, plus préférentiellement est comprise dans un domaine allant de 0,5 mm à 10 mm (en particulier de 1 à 7 mm). On comprendra aisément que, selon les domaines d'application spécifiques, les dimensions et les pressions en jeu, le mode de mise en œuvre

de l'invention peut varier, la couche anti-crevaison comportant alors plusieurs gammes d'épaisseur préférentielles. Ainsi par exemple, pour des bandages pneumatiques de type tourisme, elle peut avoir une épaisseur d'au moins 0,4 mm, préférentiellement comprise dans un domaine allant de 0,8 à 6 mm. Selon un autre exemple, pour des bandages pneumatiques de véhicules poids lourds ou agricole, l'épaisseur préférentielle peut se situer dans un domaine allant de 1 à 7 mm. Selon un autre exemple, pour des bandages pneumatiques de véhicules dans le domaine du génie civil ou pour avions, l'épaisseur préférentielle peut se situer dans un domaine allant de 2 à 10 mm. Enfin, selon un autre exemple, pour des bandages pneumatiques de vélo, l'épaisseur préférentielle peut se situer dans un domaine allant de 0,4 à 4 mm.

[00159] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, la composition auto-obturante présente un allongement à la rupture supérieur à 500%, plus préférentiellement supérieur à 800%, et une contrainte à la rupture supérieure à 0,2 MPa, ces deux grandeurs étant mesurées en première élongation (c'est-à-dire sans cycle d'accommodation) à une température de 23°C, avec une vitesse de traction de 500 mm/min (norme ASTM D412 de 2016), et rapportées à la section initiale de l'éprouvette.

3.3 - Stratifié étanche aux gaz de gonflage et anti-crevaison

[00160] Un autre objet de la présente invention concerne un stratifié étanche aux gaz de gonflage et anti-crevaison notamment pour un objet pneumatique (tel qu'un bandage pneumatique), comprenant au moins :

- une couche anti-crevaison consistant en une composition auto-obturante telle que définie ci-dessus, et
- une couche étanche aux gaz de gonflage.

[00161] De préférence la couche anti-crevaison du stratifié a une épaisseur supérieure ou égale à 0,3 mm, plus préférentiellement comprise dans un domaine allant de 0,5 mm à 10 mm (en particulier de 1 à 7 mm).

[00162] La couche étanche aux gaz de gonflage du stratifié peut comporter tout type de matériau susceptible de remplir la fonction de film étanche aux gaz de gonflage tel que l'air par exemple, qu'il s'agisse par exemple d'un matériau métallique aussi fin qu'un matériau polymère.

[00163] Selon un mode de réalisation préférentiel, cette couche étanche aux gaz de gonflage comprend un caoutchouc butyle. Par caoutchouc butyle, doit être entendu de manière connue un copolymère d'isobutylène et d'isoprène (en abrégé IIR), ainsi que les versions halogénées, de préférence chlorées ou bromées, de ce type de copolymère. De préférence, le caoutchouc butyle est un caoutchouc butyle halogéné ou un coupage de

butyles halogéné et non halogéné. Le caoutchouc butyle peut être utilisé seul ou en association avec un ou plusieurs autre(s) élastomère(s), notamment élastomères diénique(s) tels que par exemple du caoutchouc naturel ou un polyisoprène synthétique. Cette composition comporte par ailleurs les divers additifs usuellement présents dans les couches étanches aux gaz de gonflage connues de l'homme du métier, tels que des charges renforçantes comme le noir de carbone, des charges lamellaires améliorant l'étanchéité (e.g. phyllosilicates tels que kaolin, talc, mica, argiles ou argiles modifiées (*« organo clays »*), des agents de protection tels que antioxydants ou antiozonants, un système de réticulation (par exemple à base de soufre ou de peroxyde), divers agents de mise en œuvre ou autres stabilisants.

[00164] La composition à base d'au moins un caoutchouc butyle est fabriquée dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives bien connues de l'homme du métier : une première phase de travail ou malaxage thermomécanique (phase dite « non-productive ») à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 190°C, de préférence entre 130°C et 180°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (phase dite « productive ») jusqu'à une plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre 40°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation. La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandrée par exemple sous la forme d'une feuille ou d'une plaque, ou encore extrudée sous la forme d'un profilé de caoutchouc utilisable comme couche étanche aux gaz de gonflage. Elle peut être ensuite vulcanisée

[00165] De préférence, la couche étanche aux gaz de gonflage consiste en une composition à base de caoutchouc butyle et d'un film d'agents de démoulage disposé à sa surface. La composition du film d'agents de démoulage et sa disposition à la surface de la couche étanche aux gaz de gonflage sont expliqués ci-après.

[00166] De préférence, la couche étanche aux gaz de gonflage a une épaisseur supérieure ou égale à 0,05 mm, plus préférentiellement comprise dans un domaine allant de 0,05 à 6 mm (par exemple de 0,1 à 2 mm).

[00167] Le stratifié étanche aux gaz de gonflage et anti-crevaison de l'invention peut être préparé selon les méthodes bien connues de l'homme du métier, en préparant séparément les deux couches du stratifié, puis en associant la couche anti-crevaison à la couche étanche aux gaz de gonflage, avant ou après la cuisson de cette dernière. L'association de la couche anti-crevaison à la couche étanche aux gaz de gonflage peut se faire par exemple par simple traitement thermique, de préférence sous pression (par exemple quelques min à 150°C sous 16 bars). Dans un mode de réalisation, l'association de la couche anti-crevaison à la couche étanche aux gaz de gonflage peut s'effectuer

directement sans ajout d'agents adhésifs ou encore sans insérer une troisième couche adhésive qui solidariserait ces deux couches.

[00168] Un autre objet de la présente invention concerne l'utilisation d'un stratifié étanche aux gaz de gonflage et anti-crevaison et ses modes préférés de réalisation comme paroi interne d'un objet pneumatique, notamment d'un bandage pneumatique.

[00169] **3.4 - Objet pneumatique**

[00170] Un autre objet de la présente invention concerne un objet pneumatique comprenant une composition auto-obturante telle que définie ci-dessus, y compris ses modes préférés de réalisation.

[00171] Préférentiellement, l'objet pneumatique comprend une paroi interne sur laquelle est déposée ladite composition auto-obturante. De préférence, l'objet pneumatique est un bandage pneumatique (notamment pour véhicule).

[00172] Un autre objet de la présente invention concerne un objet pneumatique comprenant un stratifié étanche aux gaz de gonflage et anti-crevaison tel que défini ci-dessus, y compris ses modes préférés de réalisation. Préférentiellement, l'objet pneumatique comprend un stratifié étanche aux gaz de gonflage et anti-crevaison qui constitue la paroi interne dudit objet pneumatique. De préférence l'objet pneumatique est un bandage pneumatique.

[00173] La figure 1 représente de manière très schématique (sans respect d'une échelle spécifique), une coupe radiale d'un bandage pneumatique comprenant un stratifié conforme à l'invention.

[00174] Ce bandage pneumatique 1 comporte un sommet 2 renforcé par une armature de sommet ou ceinture 6, deux flancs 3 et deux bourrelets 4, chacun de ces bourrelets 4 étant renforcé avec une tringle 5. Le sommet 2 est surmonté d'une bande de roulement non représentée sur cette figure schématique. Une armature de carcasse 7 est enroulée autour des deux tringles 5 dans chaque bourrelet 4, le retournement 8 de cette armature 7 étant par exemple disposé vers l'extérieur du pneumatique 1 qui est ici représenté monté sur sa jante 9. L'armature de carcasse 7 est de manière connue en soi constituée d'au moins une nappe renforcée par des câbles dits « radiaux », par exemple textiles ou métalliques, c'est-à-dire que ces câbles sont disposés pratiquement parallèles les uns aux autres et s'étendent d'un bourrelet à l'autre de manière à former un angle compris entre 80° et 90° avec le plan circonférentiel médian (plan perpendiculaire à l'axe de rotation du pneumatique qui est situé à mi-distance des deux bourrelets 4 et passe par le milieu de l'armature de sommet 6).

[00175] Le bandage pneumatique 1 est caractérisé en ce que sa paroi interne comporte un stratifié multi-couches conforme à l'invention tel que défini ci-dessus, comprenant au moins deux couches 10a, 10b, une couche 10a anti-crevaison comprenant une composition auto-obturante conforme à l'invention et une couche 10b étanche aux gaz de gonflage.

[00176] Conformément à un mode de réalisation préférentiel de l'invention, les deux couches 10a, 10b couvrent substantiellement toute la paroi interne du bandage pneumatique, se prolongeant d'un flanc à l'autre, au moins jusqu'au niveau du crochet de jante lorsque le bandage pneumatique est en position montée. Selon d'autres modes de réalisation possibles, la couche 10a pourrait toutefois recouvrir uniquement une partie de la zone étanche aux gaz de gonflage (couche 10b), par exemple seulement la zone sommet du bandage pneumatique ou s'étendre au moins de la zone sommet jusqu'à mi-flanc (équateur) dudit bandage.

[00177] Selon un autre mode de réalisation préférentiel, le stratifié est disposé de telle manière que la couche 10a anti-crevaison soit radialement la plus externe dans le bandage pneumatique, par rapport à l'autre couche 10b, comme schématisé sur la figure 1. En d'autres termes, la couche 10a anti-crevaison recouvre la couche 10b étanche à aux gaz de gonflage du côté de la cavité interne 11 du bandage pneumatique 1. Un autre mode de réalisation possible est celui où cette couche 10a anti-crevaison est radialement la plus interne, disposée alors entre la couche étanche 10b et le reste de la structure du bandage 1.

[00178] La couche 10b étanche aux gaz de gonflage permet donc le gonflement et le maintien sous pression du bandage 1 ; ses propriétés d'étanchéité lui permettent de garantir un taux de perte de pression relativement faible, permettant de maintenir le bandage gonflé, en état de fonctionnement normal, pendant une durée suffisante, normalement de plusieurs semaines ou plusieurs mois.

[00179] Cette couche 10a anti-crevaison qui comprend au moins une composition auto-obturante conforme à l'invention (y compris ses modes de réalisations préférée) est disposée donc entre la couche 10b et la cavité 11 du pneumatique. Elle permet de procurer au pneumatique une protection efficace contre les pertes de pression dues aux perforations accidentelles, en permettant l'obturation automatique de ces perforations.

[00180] Si un objet perforant tel qu'un clou ou une vis traverse la structure de l'objet pneumatique, par exemple une paroi telle qu'un flanc 3 ou le sommet 6 du bandage pneumatique 1, la composition auto-obturante conforme à l'invention servant de couche anti-crevaison subit plusieurs contraintes. En réaction à ces contraintes, et grâce à ses propriétés avantageuses de déformabilité et d'élasticité, ladite composition auto-obturante conforme à l'invention crée une zone de contact étanche tout autour de l'objet perforant.

La souplesse de la composition auto-obturante conforme à l'invention permet à cette dernière de s'immiscer dans des ouvertures de taille minime quelle que soit la forme de l'objet perforant. Cette interaction entre la composition auto-obturante conforme à l'invention et l'objet perforant confère une étanchéité à la zone affectée par ce dernier.

[00181] En cas de retrait, accidentel ou volontaire, de l'objet perforant, une perforation reste : celle-ci est susceptible de créer une fuite plus ou moins importante, en fonction de sa taille. La composition auto-obturante conforme à l'invention, soumise à l'effet de la pression hydrostatique, est suffisamment souple et déformable pour obturer, en se déformant, la perforation, empêchant la fuite de gaz de gonflage. Dans le cas d'un bandage pneumatique notamment, il s'est avéré que la souplesse de la composition auto-obturante conforme à l'invention permettait de supporter sans problème les efforts des parois environnantes, même lors des phases de déformations du bandage pneumatique chargé et en roulage.

[00182] Préférentiellement, l'objet pneumatique est un bandage pneumatique, notamment destiné à équiper des véhicules. Ces véhicules peuvent être des véhicules à moteur de type tourisme, des SUV (« *Sports Utility Vehicles* »), des deux roues (notamment motos), des avions, comme des véhicules industriels choisis parmi camionnettes, « Poids-lourd » - c'est-à-dire métro, bus, engins de transport routier (camions, tracteurs, remorques), des véhicules hors-la-route tels qu'engins agricoles ou de génie civil -, autres véhicules de transport ou de manutention.

[00183] Préférentiellement, l'objet pneumatique comprend une paroi interne sur laquelle est déposée au moins une composition auto-obturante telle que définie ci-dessus, y compris ses modes de réalisation préférées.

[00184] De préférence, la paroi interne de l'objet pneumatique comprend à sa surface un film d'agents de démoulage sur laquelle est déposée ladite composition auto-obturante conforme à la présente invention. Les films d'agents de démoulage sont bien connus de l'homme du métier. Par film, on entend une pellicule d'une matière (ou composition) déposée à la surface d'un support.

[00185] Le film d'agents de démoulage et son utilisation sont bien connus des manufacturiers d'objets pneumatiques. De manière habituelle, ce film est appliqué à la surface de la couche non réticulée étanche aux gaz de gonflage selon toute technique bien connue de l'homme du métier. En effet, la couche étanche aux gaz de gonflage (ou paroi interne d'un bandage pneumatique) présente un fort pouvoir collant à cru. Afin d'éviter que le bandage pneumatique cru lors ne colle à la membrane de cuisson de la presse de vulcanisation et n'endommage cette presse, il est usuel de déposer un film d'agents de

démoulage sur cette paroi interne. Ce film d'agents agit comme une couche protectrice anti-collante.

[00186] Préférentiellement, le film d'agents de démoulage comprenant au moins un polymère siliconé ou d'un mélange de polymères siliconés et du talc. Préférentiellement, le film d'agents de démoulage est constitué d'un polymère siliconé ou d'un mélange de polymères siliconés et de talc.

[00187] Le film d'agents de démoulage peut, par exemple, être obtenu en pulvérisant une suspension aqueuse d'un ou plusieurs polymères siliconés et de talc sur la surface de la couche étanche aux gaz de gonflage non réticulée.

[00188] Préférentiellement, le film d'agents de démoulage a une épaisseur strictement inférieure à 0,5 mm.

[00189] Préférentiellement, le film d'agents de démoulage a une épaisseur comprise dans un domaine allant de 0,02 à 0,3 mm.

[00190] L'épaisseur du film d'agents de démoulage est mesurée selon la méthode décrite ci-dessus.

[00191] Lorsque ce film d'agent de démoulage est présent à la surface de la couche étanche aux gaz de gonflage, les couches du stratifié conforme à l'invention sont superposées de la manière suivante : la couche étanche aux gaz de gonflage (éventuellement réticulée), un film d'agent de démoulage et la couche auto-obturante.

[00192] L'objet pneumatique peut être fabriqué par toutes les techniques bien connues de l'homme du métier.

[00193] Par exemple, lorsque l'objet pneumatique est un bandage pneumatique, la composition auto-obturante telle que définie ci-dessus, y compris ses variantes préférées, est appliquée avant ou après la cuisson du bandage pneumatique.

[00194] Avant cuisson, cela consiste à poser la composition auto-obturante telle que définie ci-dessus, y compris ses variantes préférées, sur la couche étanche aux gaz de gonflage (ou paroi interne), c'est-à-dire à appliquer la composition auto-obturante conforme à l'invention sous forme d'une couche d'épaisseur supérieure ou égale à 0,3 mm sur la gomme intérieure, puis de procéder à la cuisson du bandage pneumatique. Il peut être nécessaire de protéger la couche anti-crevaison avec une couche anti-collante ou un film de protection. La couche anti-collante ou le film de protection facilite la fabrication du bandage pneumatique en limitant les contacts directs entre la couche anti-crevaison et les outils d'assemblage de l'ébauche du pneumatique ou entre la couche anti-crevaison et la membrane des presses de cuisson. Ces couches anti-collantes ou films de protection ainsi que leur utilisation sont bien connus de l'homme du métier.

[00195] Après cuisson, cela consiste à poser la composition auto-obturante telle que définie ci-dessus, y compris ses variantes préférées, sur la couche étanche aux gaz de gonflage (ou paroi interne) déjà cuite (vulcanisée). La composition auto-obturante conforme à l'invention formant la couche anti-crevaison est appliquée par tout moyen approprié, comme par exemple par collage, par pulvérisation ou encore extrusion et soufflage d'un film d'épaisseur supérieur ou égale à 0,3 mm.

[00196] Selon un mode de réalisation, cette pose de la composition auto-obturante peut se faire sur une couche étanche aux gaz de gonflage cuite dont le film d'agents de démoulage aura été préalablement retiré, notamment par grattage ou par dissolution avec des solvants.

[00197] Selon un autre mode de réalisation, la pose de la composition auto-obturante conforme à l'invention, y compris de ses versions préférées, peut également se faire directement sur le film d'agents de démoulage qui se trouve à la surface de la couche étanche aux gaz de gonflage qui a été cuite. Ce mode de réalisation est avantageux puisqu'il ne nécessite plus l'emploi d'un grattoir ou de solvant pour retirer le film d'agents de démoulage. Il en résulte un gain de temps et de sécurité pour le manufacturier.

4 - EXEMPLES

[00198] Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

4.1 - Fabrication des compositions auto-obturantes :

[00199] Les compositions auto-obturantes conformes à l'invention sont préparées de manière conventionnelle par extrusion en deux étapes de l'élastomère thermoplastique A styrénique, de l'huile d'extension et de l'élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène.

[00200] Dans la première étape, l'élastomère thermoplastique A 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 A styrénique retenu c'est-à-dire entre 275°C. Au point d'introduction de l'huile, la température est également comprise entre 275°C. Au point de sortie de l'extrudeuse, la température est comprise entre 140°C. Le débit global est compris en sortie entre 4 kg/h.

[00201] Au cours de la deuxième étape, on introduit dans une extrudeuse bi-vis L/D=20 via des trémies le profilé obtenu par extrusion de la première étape et l'élastomère thermoplastique B qui est un élastomère thermoplastique à bloc polyisobutylène. La température au point d'introduction par les trémies de l'élastomère thermoplastique B et du profilé précédent comprenant l'élastomère thermoplastique A styrénique et l'huile d'extension est comprise entre 125°C en entrée de vis. En sortie de vis, la température est abaissée entre 125°C.

[00202] Lorsque ces compositions auto-obturantes sont utilisées comme couche anti-crevaison, l'extrudeuse de la deuxième étape comprend, à la place de la filière, une buse d'application connue l'homme du métier (voir par exemple le paragraphe [0048] de la demande WO2015173120-A1).

[00203] Les compositions auto-obturantes de l'art antérieur document WO2008/080557-A1 sont préparées de la même façon que les compositions auto-obturantes conforme à l'invention à l'exception de la deuxième étape qui n'est pas réalisée. Lorsque ces compositions auto-obturantes sont utilisées comme couche anti-crevaison, l'extrudeuse de la première étape comprend alors une buse d'application telle que décrite ci-dessus en remplacement de sa filière.

4.2 - Préparation du bandage pneumatique avec une couche anti-crevaison

[00204] Les compositions auto-obturantes obtenues précédemment sont ensuite utilisées comme couche anti-crevaison dans un bandage pneumatique 225/55 R18 Michelin Primacy 3.

[00205] Elles sont mises en place directement sur la couche étanche du bandage pneumatique en utilisant le dispositif et le procédé décrit dans la demande WO2015/173120-A1 (qui s'applique également aux compositions auto-obturantes non réticulées).

[00206] Plus précisément, une couche auto-obturante d'une épaisseur d'environ 4 mm est obtenue par dépôts successifs et circulaires de profilés d'une épaisseur d'environ 0,8 mm et de largeur d'environ 10 mm obtenus à la sortie de la buse d'application. La composition auto-obturante est appliquée directement sur la couche étanche dépourvue d'agents de démoulage.

4.3 - Test de la résistance d'un bandage pneumatique à une crevaison

[00207] Les propriétés d'auto-obturations des compositions auto-obturantes dans un bandage pneumatique peuvent être évaluées par un test de résistance à perte de pression consécutive à une perforation. Ce test est effectué selon le procédé suivant.

[00208] Des bandages pneumatiques obtenus au paragraphe 4.2 pourvus de la composition auto-obturante à tester sont montés sur chacun une roue appropriée et sont gonflés à 2,5 bars. La pression est régulée à 2,5 bars

[00209] Le test est réalisé avec les objets perforants suivants :

- 12 vis ayant un diamètre de 3,5 mm et une longueur de 30 mm et avec 12 vis ayant un diamètre de 3,5 mm et une longueur de 40 mm. Les 24 vis sont placées sur le même bandage pneumatique. Les vis sont neuves et non rouillées (test vis)
- 12 clous ayant un diamètre de 3 mm et une longueur de 30 mm et avec 12 clous ayant un diamètre de 3 mm et une longueur de 40 mm. Les 24 clous sont placés sur le même bandage pneumatique. Les clous sont neufs et non rouillées (test clous)

[00210] Un bandage pneumatique sert pour le test vis et l'autre bandage pneumatique pour le test clou.

[00211] Chaque objet perforant est insérée de manière verticale par rapport à la bande de roulement grâce à un vérin hydraulique jusqu'à sa pénétration totale; la tête de l'objet perforant étant en butée dans les fonds des sillons longitudinaux ou latéraux de la sculpture de la bande de roulement. L'insertion des objets perforants s'effectue sur un bandage pneumatique, monté et gonflé et régulé en pression, qui n'a pas encore roulé ; la température du sommet du bandage étant égale à 50°C.

[00212] Pour chaque insertion, on évalue les fuites à l'aide d'un agent tensio-actif comme indiqué ci-après. On effectue la moyenne des notes obtenues et on obtient une note « insertion ».

[00213] On fixe ensuite l'ensemble bandage pneumatique/roue gonflée sur le moyeux d'une rouleuse d'un développement de cinq à six mètres.

[00214] Les conditions de roulage sont les suivantes : la pression de gonflage est régulée à 2,5 bars, la charge appliquée est de l'ordre de 70 % de la capacité de charge du pneumatique, la température dans l'enceinte de la rouleuse est régulée à environ 20°C et le roulage est un roulage droit, sans couple ni dérive ni carrossage appliqués. La vitesse est de 70 km/h pendant 4 heures. Une seule phase de roulage est effectuée.

[00215] A l'issue de cette phase de roulage et au retour de l'ensemble monté à température ambiante (la température ambiante est d'environ 23°C), on évalue les fuites à l'aide d'un agent tensio-actif comme indiqué ci-après. On effectue la moyenne des notes obtenues et on obtient une note « roulage ».

[00216] Puis, chaque objet perforant en place est extrait et on évalue instantanément les fuites à l'aide d'un agent tensio-actif comme indiqué ci-après. On effectue la moyenne des notes obtenues et on obtient une note « retrait ».

[00217] Le résultat du test est une observation qualitative des fuites de chaque perforation, avant roulage (ou insertion), après roulage (roulage) et après extraction (ou retrait).

[00218] Les fuites sont évaluées avec l'aide d'un agent tensio-actif, par exemple une bombe aérosol de la marque « 1000 bulles » commercialisé par Air Liquide. Le produit est projeté sur la perforation et l'observateur note la présence, la taille et le nombre des bulles avec l'aide d'une loupe et sous un fort éclairage.

[00219] Le barème suivant est utilisé pour apprécier le débit de fuite d'une perforation :

- 10 : aucune bulle n'est visible ; il n'y a pas de fuite ;
- 8 : nano-fuite, de très petites bulles d'un diamètre inférieur à 0,1 mm sont visibles, notamment à la loupe.
- 6 : micro-fuite, petites bulles visibles à l'œil nu de diamètre compris entre 0,1 et 1 mm ;
- 0 : fuite, bulles évolutives de diamètre supérieur à 1 mm ou pas de bulle en raison d'une perte de pression trop importante.

[00220] Les figures 2 à 5 illustrent les différents cas observés avec les objets perforants en place (Fig. 2, 3(a), 4 et 5(a)) et après son extraction ou éjection (Fig. 3(b), 5(b)). L'objet perforant sur les figures est un clou.

[00221] A la figure 2, on voit un clou 13 traversant une perforation 14 disposée dans le sillon longitudinal 12 du bandage pneumatique. On ne voit aucune bulle, il n'y a pas de fuite, la perforation est notée 10.

[00222] A la figure 3(a), on voit un clou 13 traversant une perforation 15 disposée dans le sillon longitudinal 12 du bandage pneumatique. L'application du produit tensio-actif permet de visualiser un grand nombre de très petites bulles 16, seulement visibles à la loupe et de diamètre inférieur à 0,1 mm. Il s'agit d'une nano-fuite, notée 8.

[00223] A la figure 3(b), on voit une perforation 17 faite par un clou qui a été extrait après l'arrêt du roulage. La perforation 17 est aussi située dans le sillon longitudinal extérieur 12 du bandage pneumatique. L'application de produit tensio-actif permet aussi de visualiser un grand nombre de très petites bulles 16, visibles à la loupe et de diamètre inférieur à 0,1 mm. On donne la même notation 8.

[00224] A la figure 4, on voit un clou 13 traversant une perforation 19 disposée dans le sillon longitudinal extérieur 12 du bandage pneumatique. L'application du produit tensio-actif permet de visualiser un ensemble de petites bulles 18 de diamètre sensiblement compris entre 0,1 mm et 1 mm. Il s'agit d'une micro fuite notée 6.

[00225] A la figure 5(a), on voit un clou 13 traversant une perforation 21 disposée dans un sillon longitudinal extérieur 12 du bandage pneumatique. L'application du produit tensio-actif permet de visualiser une seule grosse bulle 20 de diamètre supérieur à 1 mm. On est en présence d'une fuite notée 0.

[00226] A la figure 5(b), on voit dans le sillon longitudinal extérieur 12 du bandage pneumatique une perforation 22 faite par un clou qui a été extraite après l'arrêt du roulage. De la même manière, on ne voit qu'une seule grosse bulle 20 de diamètre supérieur à 1 mm. Il s'agit d'une fuite notée 0.

4.4 - Essai A :

[00227] Le but de cet essai est de démontrer que la composition auto-obturante selon l'invention composition C1 a des propriétés auto-obturantes améliorées par rapport à une composition du document WO2008/080557-A1 représentative de l'art antérieur (composition T1).

[00228] Le tableau I présente les formulations des compositions testées ; les taux sont exprimés en pce.

[00229] Tableau I

Compositions	T1	C1
Elastomère thermoplastique A (a)	100	37
Elastomère thermoplastique B (b)	(-)	63
Huile d'extension (c)	570	211
Ratio du taux de l'élastomère thermoplastique A en pce sur le taux d'huile extension en pce	0,17	0,17

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

(b) Elastomère thermoplastique B diblocs à bloc polyisobutylène : copolymère dibloc styrène/polyisobutylène commercialisé par la société Kaneka sous la référence Sibstar 042 ; Mn = 40000 g/mol, Ip = 1,2 ; Mn et Ip mesurés selon la méthode décrite dans la description.

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

[00230] La composition C1 conforme à l'invention diffère de la composition T1 en ce qu'elle comprend en outre un élastomère thermoplastique diblocs à bloc polyisobutylène.

[00231] Afin de comparer la composition C1 conforme à l'invention et la composition T1 témoin, toutes les compositions présentent un ratio du taux de l'élastomère thermoplastique A styrénique exprimé en pce sur le taux d'huile d'extension exprimée pce égal à 0,17.

[00232] Chaque composition auto-obturante est obtenue selon le procédé décrit au paragraphe 4.1, puis appliquée comme couche anti-crevaison sur un bandage pneumatique conformément au procédé décrit au paragraphe 4.2. On soumet ensuite les bandages pneumatiques à un test de résistance à la crevaison conformément au procédé décrit au paragraphe 4.3.

[00233] Les résultats anti-crevaison des bandages pneumatiques comprenant les compositions auto-obturantes utilisées comme couche anti-crevaison sont présentés au tableau II (test clou) et tableau III (test vis).

[00234] Tableau II

Bandage pneumatique		PT1	P1
Composition auto-obturante utilisée		T1	C1
Clou d'une longueur 30 mm	Note insertion (moyenne)	10	10
	Note roulage (moyenne)	10	10
	Note retrait (moyenne)	10	10
Clou d'une longueur 40 mm	Note insertion (moyenne)	10	10
	Note roulage (moyenne)	10	10
	Note retrait (moyenne)	8	10

[00235] D'après le tableau II, on note que la composition auto-obturante conforme à l'invention C1 ainsi que la composition de l'art antérieur T1 présentent de très bonnes

propriétés auto-obturantes lorsque les perforations sont réalisées avec des objets perforants effilés et à parois lisses. En effet, aucune fuite n'est observée sur les bandages pneumatiques P1 et PT1 lors de la phase insertion et de la phase roulage. Une nano-fuite est observée sur le bandage pneumatique PT1 lors de la phase retrait du clou. Toutefois, cette fuite n'est pas incompatible avec l'utilisation du bandage pneumatique PT1.

[00236] Tableau III

Bandage pneumatique		PT2	P2
Composition auto-obturante utilisée		T1	C1
Vis d'une longueur 30 mm	Note insertion (moyenne)	6	8
	Note roulage (moyenne)	6	8
	Note retrait (moyenne)	8	8
Vis d'une 40 mm	Note insertion (moyenne)	0	6
	Note roulage (moyenne)	0	6
	Note retrait (moyenne)	6	8

[00237] D'après le tableau III, on note l'apparition de nano- et micro-fuites dans le bandage pneumatique PT2 lors de la phase insertion et roulage dans le test effectué avec des vis d'une longueur de 30 mm. La perforation de ce même bandage pneumatique avec des vis d'une longueur de 40 mm entraine de très grosses fuites lors des phases insertion et roulage, rendant ce bandage pneumatique inutilisable.

[00238] Comparés au test avec les clous (Tableau II résultats du bandage pneumatique PT1), on observe que les propriétés d'auto-obturations de la composition T1 diminuent fortement lorsque des vis sont utilisées comme objet perforant en remplacement des clous.

[00239] Lorsqu'on compare les résultats du bandage pneumatique P2 avec celui du PT2 dans le tableau III, on observe de manière surprenante que les résultats de résistance à la crevaison en présence d'une vis d'une longueur de 30 mm ou 40 mm sont bien meilleurs lors que le bandage pneumatique comprenant sur sa paroi intérieure une composition auto-obturante conforme à l'invention (composition C1).

[00240] Bien que les propriétés d'auto-obturations de la composition C1 conforme à l'invention sont légèrement diminuées lorsque la longueur des vis augmente (uniquement

lors des phases d'insertion et de roulage), on notera que cette baisse de propriétés n'est pas incompatible pour une utilisation des bandages pneumatiques.

REVENDICATIONS

1. Composition auto-obturante à base d'au moins:
   - un élastomère thermoplastique A styrénique;
   - un élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène, ledit élastomère thermoplastique B étant différent dudit élastomère thermoplastique A ; et
   - 140 pce d'une huile d'extension ayant une masse moyenne en nombre Mn inférieure ou égale à 5000 g/mol.

2. Composition auto-obturante selon la revendication 1, dans laquelle l'élastomère thermoplastique A styrénique est choisi dans le groupe constitué par les élastomères thermoplastiques styréniques saturés et les mélanges de ces élastomères.

3. Composition auto-obturante selon la revendication 2, dans laquelle l'élastomère thermoplastique A styrénique 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.

4. Composition auto-obturante selon la revendication 2, dans laquelle l'élastomère thermoplastique A styrénique est choisi dans le groupe constitué par les élastomères thermoplastiques styréniques triblocs saturés et les mélanges de ces élastomères.

5. Composition auto-obturante selon la revendication 4, dans laquelle l'élastomère thermoplastique A styrénique triblocs saturé est choisi dans le groupe constitué par les copolymères styrène éthylène/butylène/styrène, les copolymères styrène/éthylène/propylène/styrène et les mélanges de ces copolymères.

6. Composition auto-obturante selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle la masse molaire moyenne en nombre Mn de l'élastomère thermoplastique A styrénique est inférieure ou égale à 500000 g/mol.

7. Composition auto-obturante selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle la masse molaire moyenne en nombre Mn de l'élastomère thermoplastique A styrénique est comprise dans un domaine allant de 30000 à 500000 g/mol, de préférence de 40000 à 400000 g/mol, plus préférentiellement encore de 50000 à 300000 g/mol.

8. Composition auto-obturante selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle le taux d'élastomère thermoplastique A styrénique est supérieur ou égal à 10 pce, de préférence est compris dans un domaine allant 10 à 90 pce, plus préférentiellement est compris dans un domaine allant de 25 à 75 pce.

9. Composition auto-obturante selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle le bloc polyisobutylène de l'élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène présente un taux pondéral en unités issues du monomère isobutylène supérieur ou égal à 85% en poids par rapport au poids du bloc polyisobutylène.

10. Composition auto-obturante selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans laquelle l'élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène comprend, à au moins l'une des extrémités du bloc polyisobutylène, un bloc thermoplastique dont la température de transition vitreuse Tg est supérieure ou égale à 80°C.

11. Composition auto-obturante selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans laquelle l'élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène est choisi dans le groupe constitué par les copolymères thermoplastiques à blocs polystyrèniques et polyisobutylènes et les mélanges de ces copolymères.

12. Composition auto-obturante selon la revendication 11, dans laquelle le bloc thermoplastique de l'élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène comprend des unités issues d'un monomère choisi dans le groupe constitué par styrène, méthylstyrènes, para-tertio-butylstyrène, chlorostyrènes, bromostyrènes, fluorostyrènes, para-hydroxy-styrène, et les mélanges de ces monomères.

13. Composition auto-obturante selon la revendication 12, dans laquelle l'élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène est choisi dans le groupe constitué par les copolymères diblocs styrène/isobutylène et les mélanges de ces copolymères.

14. Composition auto-obturante selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans laquelle l'élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène a une masse molaire moyenne en nombre Mn allant de 30000 g/mol à 500000 g/mol, de préférence allant de à 40000 à 400000 g/mol.

15. Composition auto-obturante selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans laquelle le taux de l'élastomère thermoplastique B à bloc polyisobutylène est supérieur ou égal à 10 pce, de préférence est compris dans un domaine allant de 10 à 90 pce, plus préférentiellement est compris dans un domaine allant de 25 à 75 pce.

16. Composition auto-obturante selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, dans laquelle l'huile d'extension 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.

17. Composition auto-obturante selon la revendication 16, dans laquelle l'huile d'extension est choisie dans le groupe constitué par les huiles polyoléfiniques, les huiles paraffiniques et les mélanges de ces huiles.

18. Composition auto-obturante selon la revendication 17 dans laquelle l'huile d'extension est une huile polyoléfinique choisie dans le groupe constitué par les huiles polybutènes et les mélanges de ceś huiles.

19. Composition auto-obturante selon la revendication 18, dans laquelle l'huile d'extension est choisie dans le groupe constitué par les huiles polyisobutylènes et les mélanges de ces huiles.

20. Composition auto-obturante selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, dans laquelle la masse molaire moyenne en nombre Mn de l'huile d'extension est comprise dans un domaine allant de 300 à 5000 g/mol, de préférence de 350 à 3000 g/mol.

21. Composition auto-obturante selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, dans laquelle le taux d'huile d'extension est compris dans un domaine allant de 145 à 500 pce, de préférence de 145 à 400 pce, plus préférentiellement de 145 à 350 pce.

22. Utilisation d'une composition auto-obturante selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, comme couche anti-crevaison notamment pour un objet pneumatique.

23. Utilisation selon la revendication 22, dans laquelle la couche anti-crevaison a une épaisseur supérieure ou égale à 0,3 mm, de préférence comprise dans un domaine allant de 0,5 mm à 10 mm, plus préférentiellement de 1 à 7 mm.

24. Stratifié étanche aux gaz de gonflage et anti-crevaison notamment pour un objet pneumatique, comprenant au moins :

- une couche anti-crevaison consistant en une composition auto-obturante telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 21 ; et
- une couche étanche aux gaz de gonflage.

25. Stratifié selon la revendication 24, dans lequel la couche anti-crevaison a une épaisseur supérieure ou égale à 0,3 mm, de préférence comprise dans un domaine allant de 0,5 mm à 10 mm.

26. Stratifié selon la revendication 24 ou 25, dans lequel la couche étanche aux gaz de gonflage comprend un caoutchouc butyle.

27. Stratifié selon l'une quelconque des revendications 24 à 26, dans lequel l'épaisseur de la couche étanche aux gaz de gonflage est supérieure ou égale à 0,05 mm, de préférence comprise dans un domaine allant de 0,05 à 6 mm, plus préférentiellement de 0,1 à 2 mm.

28. Utilisation d'un stratifié selon l'une des revendications 24 à 27 comme paroi interne d'un objet pneumatique, notamment d'un bandage pneumatique.

29. Objet pneumatique comprenant au moins une composition auto-obturante telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 21.

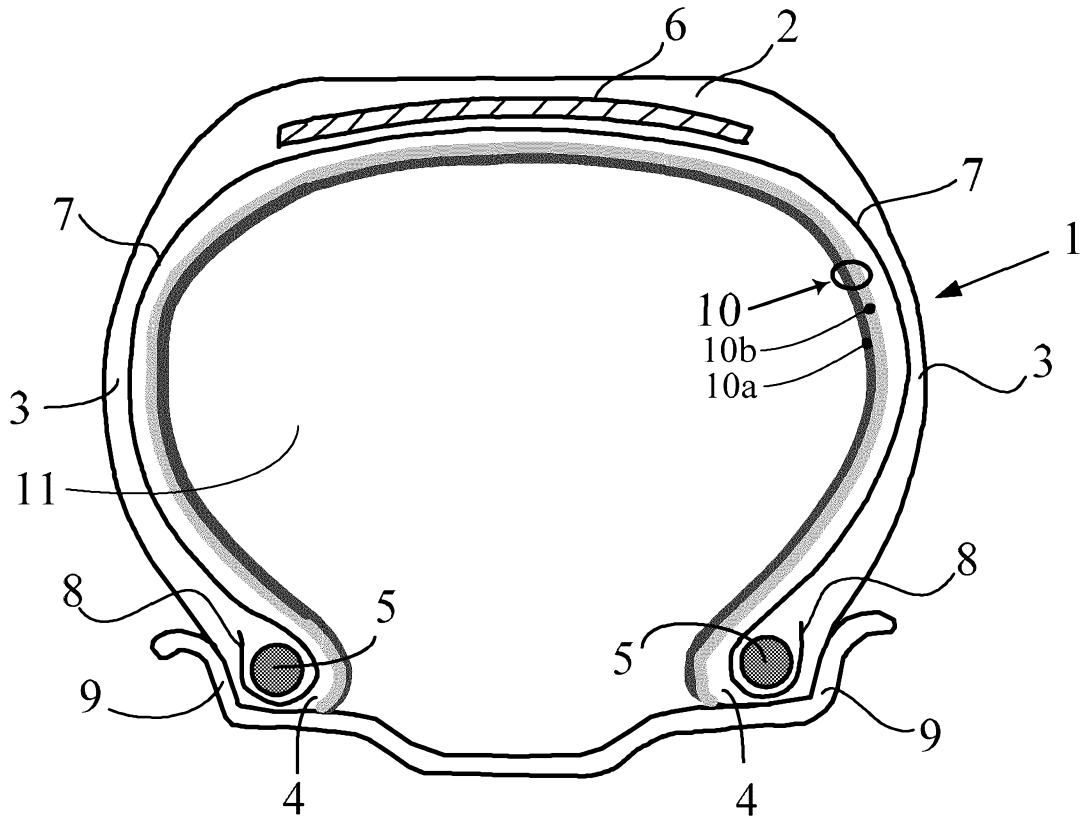
30. Objet pneumatique selon la revendication 29, comprenant une paroi interne sur laquelle est déposée ladite composition auto-obturante.

31. Objet pneumatique selon la revendication 30, dans lequel la paroi interne comprend une couche d'agents de démoulage sur laquelle est déposée ladite composition auto-obturante.

32. Objet pneumatique comprenant au moins un stratifié étanche aux gaz de gonflage et anti-crevaison tel que défini selon l'une quelconque des revendications 24 à 27.

33. Objet pneumatique selon l'une des revendications 29 à 32, caractérisé en ce qu'il est un bandage pneumatique.

Fig.1



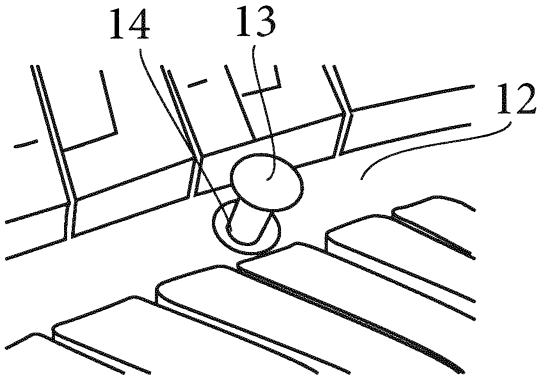


Fig. 2

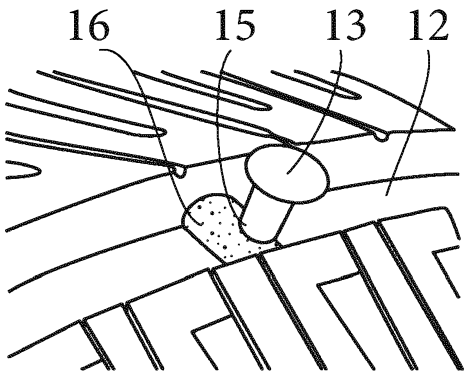


Fig. 3(a)

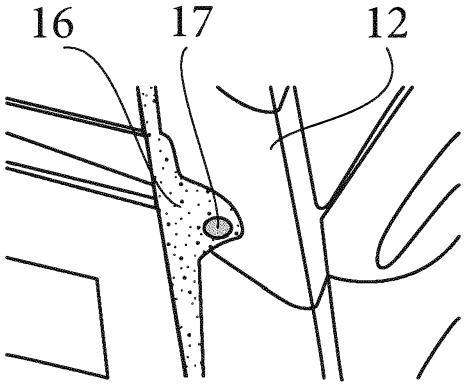


Fig. 3(b)

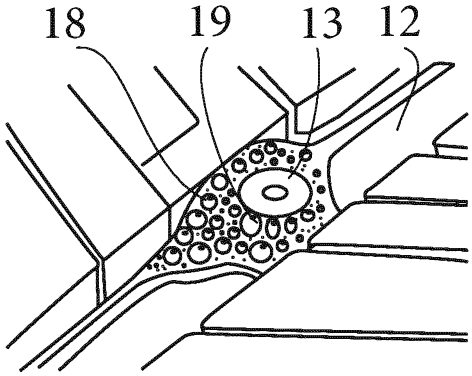


Fig. 4

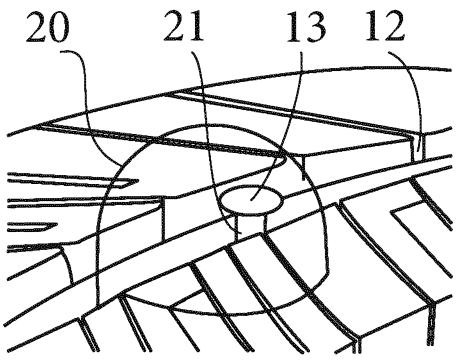


Fig. 5(a)

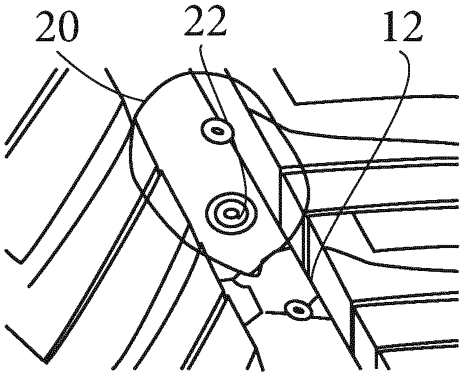


Fig. 5(b)

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement national

FA 842442
FR 1755318

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 2008/080557 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; ALBERT LOIC [FR]; CUS) 10 juillet 2008 (2008-07-10) * page 11, ligne 8 - ligne 12; revendications; exemples *	1-33	C08L23/20 C08L25/08 C08L53/00 C08L91/00 C09K3/10 B29C73/16
A	WO 2009/059709 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; MERINO LOPEZ JOSE [FR]) 14 mai 2009 (2009-05-14) * le document en entier *	1-33	B32B27/08 B60C1/00
A	FR 2 939 142 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 4 juin 2010 (2010-06-04) * le document en entier *	1-33	
A	WO 2009/156050 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; LESAGE PIERRE [FR]; A) 30 décembre 2009 (2009-12-30) * le document en entier *	1-33	

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)

B60C
B29C
B32B
C08K
C08L
B29D

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
1 février 2018	Iraegui Retolaza, E

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1755318 FA 842442

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 01-02-2018
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2008080557 A1	10-07-2008	AT 545500 T	15-03-2012
		BR PI0720484 A2	28-01-2014
		CN 101563417 A	21-10-2009
		EA 200970622 A1	26-02-2010
		EP 2125949 A1	02-12-2009
		FR 2910478 A1	27-06-2008
		JP 5275249 B2	28-08-2013
		JP 2010513121 A	30-04-2010
		KR 20090091355 A	27-08-2009
		US 2010051158 A1	04-03-2010
		WO 2008080557 A1	10-07-2008
WO 2009059709 A1	14-05-2009	AT 536986 T	15-12-2011
		CN 101855065 A	06-10-2010
		EA 201070586 A1	29-10-2010
		EP 2209608 A1	28-07-2010
		FR 2923409 A1	15-05-2009
		JP 5400054 B2	29-01-2014
		JP 2011502856 A	27-01-2011
		US 2011198009 A1	18-08-2011
		WO 2009059709 A1	14-05-2009
FR 2939142 A1	04-06-2010	BR PI0922118 A2	05-01-2016
		CN 102239216 A	09-11-2011
		EA 201170740 A1	30-12-2011
		EP 2373740 A1	12-10-2011
		FR 2939142 A1	04-06-2010
		JP 5628192 B2	19-11-2014
		JP 2012510402 A	10-05-2012
		US 2012003409 A1	05-01-2012
		WO 2010063426 A1	10-06-2010
WO 2009156050 A1	30-12-2009	CN 102066096 A	18-05-2011
		EP 2303563 A1	06-04-2011
		FR 2932810 A1	25-12-2009
		JP 5615811 B2	29-10-2014
		JP 2011525435 A	22-09-2011
		KR 20110039279 A	15-04-2011
		US 2011165408 A1	07-07-2011
		WO 2009156050 A1	30-12-2009

EPO FORM P0465