



- (51) Classification internationale des brevets :
C08L 53/00 (2006.01) *B60C 1/00* (2006.01)
C08L 53/02 (2006.01) *B60C 5/14* (2006.01)
C08L 25/08 (2006.01)

- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2010/070404

- (22) Date de dépôt international :
21 décembre 2010 (21.12.2010)

- (25) Langue de dépôt : français

- (26) Langue de publication : français

- (30) Données relatives à la priorité :
0959506 23 décembre 2009 (23.12.2009) FR

- (71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :
SOCIÉTÉ DE TECHNOLOGIE MICHELIN [FR/FR];
23, rue Breschet, F-63000 Clermont-ferrand (FR).
Michelin Recherche et Technique S.A. [CH/CH]; Route
Louis Braille 10, CH-1763 Granges-paccot (CH).

- (72) Inventeurs; et

- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **ABAD,**
Vincent [FR/FR]; Résidence Saint-Amable, 3 bis avenue
Thermale, F-63400 Chamalieres (FR). **CUSTODERO,**
Emmanuel [FR/FR]; 5, rue Diderot, F-63400

Chamalieres (FR). **GREIVELDINGER, Marc** [FR/FR];
16, boulevard Desaix, F-63140 Chatel Guyon (FR).

- (74) Mandataire : **DEQUIRE, Philippe**; Manufacture
Française des Pneumatiques Michelin, 23, place des
Carmes-Déchaux, SGD/LG/PI - F35 - Ladoux, F-63040
Clermont-ferrand Cedex 9 (FR).

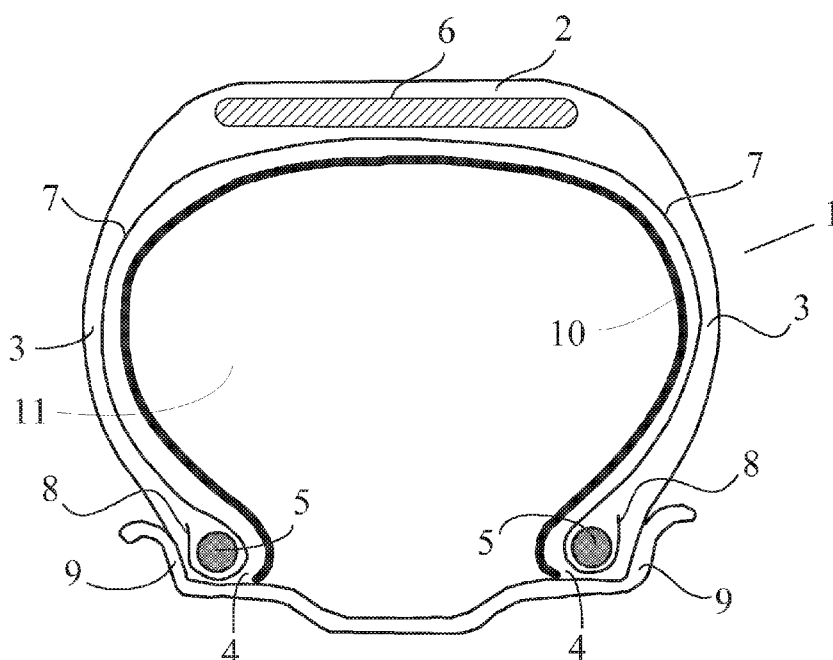
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

[Suite sur la page suivante]

- (54) Title : PNEUMATIC OBJECT PROVIDED WITH A GAS-TIGHT LAYER COMPRISING A MIXTURE OF A THERMOPLASTIC ELASTOMER AND A BUTYL RUBBER

- (54) Titre : OBJET PNEUMATIQUE POURVU D'UNE COUCHE ÉTANCHE AUX GAZ À BASE D'UN MÉLANGE D'UN ELASTOMÈRE THERMOPLASTIQUE ET D'UN CAOUTCHOUC BUTYL



(57) Abstract : The invention relates to a pneumatic object provided with an inflation-gas-tight elastomer layer, characterised in that said elastomer layer comprises at least a mixture of: a thermoplastic elastomer with a polyisobutylene block in a proportion A; and a butyl rubber in a proportion B, the ratio of A/B varying between 1 and 20 and A and B being expressed in weight.

(57) Abrégé : Objet pneumatique pourvu d'une couche élastomère étanche aux gaz de gonflage, caractérisé en ce que ladite couche élastomère comporte au moins un mélange d'un élastomère thermoplastique à bloc polyisobutylène en proportion A et d'un caoutchouc butyl en proportion B; le rapport A/B variant entre 1 et 20; A et B étant exprimés en masse.

WO 2011/076800 A1



SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). **Publiée :**

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

**OBJET PNEUMATIQUE POURVU D'UNE COUCHE ETANCHE AUX GAZ A
BASE D'UN MELANGE D'UN ELASTOMERE THERMOPLASTIQUE ET D'UN
CAOUTCHOUC BUTYL**

[0001] La présente invention est relative aux objets « pneumatiques », c'est-à-dire, par
5 définition, aux objets qui prennent leur forme utilisable quand on les gonfle d'air ou d'un
gaz de gonflage équivalent.

[0002] Elle se rapporte plus particulièrement aux couches étanches aux gaz assurant
l'étanchéité de ces objets pneumatiques, en particulier celle des bandages pneumatiques.

[0003] Dans un bandage pneumatique conventionnel du type « tubeless » (c'est-à-dire
10 sans chambre à air), la face radialement interne comporte une couche étanche à l'air (ou
plus généralement à tout gaz de gonflage) qui permet le gonflement et le maintien sous
pression du bandage pneumatique. 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
15 semaines ou plusieurs mois. Elle a également pour fonction de protéger l'armature de
carcasse et plus généralement le reste du pneumatique d'un risque d'oxydation dû à la
diffusion d'air provenant de l'espace intérieur au bandage.

[0004] Cette fonction de couche interne ou « gomme intérieure » (*“inner liner”*) étanche
est aujourd'hui remplie par des compositions à base de caoutchouc butyl (copolymère
20 d'isobutylène et d'isoprène), reconnues depuis fort longtemps pour leurs excellentes
propriétés d'étanchéité.

[0005] Toutefois, un inconvénient bien connu des compositions à base de caoutchouc ou
élastomère butyl est qu'elles présentent des pertes hystérétiques importantes, qui plus est
sur un spectre large de température, inconvénient qui pénalise la résistance au roulement
25 des bandages pneumatiques.

[0006] Diminuer l'hystérèse de ces couches internes d'étanchéité et donc in fine la consommation de carburant des véhicules automobiles, est un objectif général auquel se heurte la technologie actuelle.

5 [0007] Le document WO 2008/145277 des Demanderesses divulgue un objet pneumatique pourvu d'une couche étanche aux gaz de gonflage, dans lequel la couche étanche comporte une composition élastomère comprenant au moins un élastomère thermoplastique copolymère à blocs polystyrènes et polyisobutylène et une huile polybutène.

10 [0008] Comparativement à un caoutchouc butyl, l'élastomère thermoplastique présente l'avantage majeur, en raison de sa nature thermoplastique, de pouvoir être travaillé tel quel à l'état fondu (liquide), et par conséquent d'offrir une possibilité de mise en œuvre simplifiée.

15 [0009] Le document EP 1 987 962 A1 propose d'utiliser comme couche étanche au gaz un stratifié comprenant une couche élastomère thermoplastique et une couche adhésive avec un copolymère bloc styrénique insaturé destinée à renforcer l'adhésion entre la couche élastomère thermoplastique et une couche d'élastomère diénique telle un calandrage de nappe carcasse à base de caoutchouc naturel usuellement utilisé dans les bandages pneumatiques.

20 [0010] Cette solution est cependant coûteuse industriellement en raison de l'ajout d'une couche supplémentaire pour la confection d'un bandage pneumatique.

[0011] L'invention a pour objet un objet pneumatique pourvu d'une couche élastomère étanche aux gaz de gonflage, caractérisé en ce que ladite couche élastomère comporte au moins un mélange d'un élastomère thermoplastique à bloc polyisobutylène et d'un caoutchouc butyl et en ce que l'élastomère thermoplastique étant en proportion A et le
25 caoutchouc butyl étant en proportion B, le rapport A/B varie de 1 à 20 ; A et B étant exprimés en masse.

[0012] La couche élastomère étanche possède de très bonnes propriétés d'étanchéité et une adhésion nettement améliorée sur une couche d'élastomère diénique.

[0013] L'invention concerne particulièrement les objets pneumatiques en caoutchouc tels que des bandages pneumatiques, ou les chambres à air, notamment les chambres à air pour bandage pneumatique.

[0014] L'invention concerne plus particulièrement les bandages pneumatiques destinés à équiper des véhicules à moteur de type tourisme, SUV ("*Sport Utility Vehicles*"), deux roues (notamment motos), avions, comme des véhicules industriels choisis parmi camionnettes, « Poids-lourd » – c'est-à-dire métro, bus, engins de transport routier (camions, tracteurs, remorques), véhicules hors-la-route tels qu'engins agricoles ou de génie civil –, autres véhicules de transport ou de manutention.

[0015] L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière de la description et des exemples de réalisation qui suivent, ainsi que de la figure unique relative à ces exemples qui schématise, en coupe radiale, un bandage pneumatique conforme à l'invention.

I. DESCRIPTION DETAILLÉE DE L'INVENTION

[0016] Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des % en masse.

[0017] 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).

I-1. Composition élastomère étanche aux gaz

[0018] L'objet pneumatique selon l'invention a pour caractéristique essentielle d'être pourvu d'une couche élastomère étanche aux gaz de gonflage, comportant au moins un mélange d'un élastomère thermoplastique à bloc polyisobutylène et d'un caoutchouc butyl et telle que, l'élastomère thermoplastique étant en proportion A et le caoutchouc butyl étant en proportion B, le rapport A/B varie de 1 à 20 ; A et B étant exprimés en masse.

[0019] Préférentiellement, ce rapport A/B varie de 1 à 5.

[0020] L'augmentation du taux de caoutchouc butyl dans la couche élastomère étanche lorsque le rapport A/B passe de 20 à 5 se traduit par une amélioration de l'adhésion de la couche élastomère étanche aux mélanges adjacents.

- 5 [0021] En deçà d'un rapport A/B de 1, la mise en œuvre de la composition élastomère étanche avec des moyens adaptés aux matériaux thermoplastiques devient moins facile.

I-1-A. Élastomère thermoplastique à bloc polyisobutylène

[0022] Les élastomères thermoplastiques ont une structure intermédiaire entre polymères thermoplastiques et élastomères. Ils sont constitués de séquences rigides thermoplastiques
10 reliées par des séquences souples élastomères, par exemple polybutadiène, polyisoprène, poly(éthylène/butylène), ou encore polyisobutylène. Ce sont souvent des élastomères triblocs avec deux segments rigides reliés par un segment souple. Les segments rigides et souples peuvent être disposés linéairement, en étoile ou branchés. Typiquement, chacun de ces segments ou blocs contient au minimum plus de 5, généralement plus de 10 unités de
15 base (par exemple unités styrène et unités isoprène pour un copolymère blocs styrène/isoprène/ styrène).

[0023] De préférence, l'élastomère thermoplastique à bloc polyisobutylène (ci-après en abrégé « TPEI ») selon un objet de l'invention comprend, à au moins l'une des extrémités du bloc polyisobutylène, un bloc thermoplastique dont la température de transition vitreuse
20 est supérieure ou égale à 100 °C.

[0024] La masse moléculaire moyenne en nombre (notée M_n) de l'élastomère thermoplastique à bloc polyisobutylène est préférentiellement comprise entre 30 000 et 500 000 g/mol, plus préférentiellement comprise entre 40 000 et 400 000 g/mol. En dessous des minima indiqués, la cohésion entre les chaînes du TPEI, notamment en raison
25 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 M_n trop élevée peut être

pénalisante pour la souplesse de la couche étanche aux gaz. Ainsi, on a constaté qu'une valeur comprise dans un domaine de 50 000 à 300 000 g/mol était particulièrement bien adaptée, notamment à une utilisation de l'élastomère thermoplastique à bloc polyisobutylène ou TPEI dans une composition pour un bandage pneumatique.

5 [0025] La masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) du TPEI est déterminée de manière connue, par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). L'échantillon est préalablement solubilisé dans du tétrahydrofurane à une concentration d'environ 1 g/l ; puis la solution est filtrée sur filtre de porosité 0,45 μm avant injection. L'appareillage utilisé est une chaîne chromatographique « WATERS alliance ». Le solvant d'élution est le
10 tétrahydrofurane, le débit de 0,7 ml/min, la température du système de 35°C et la durée d'analyse de 90 min. On utilise un jeu de quatre colonnes WATERS en série, de dénominations commerciales « STYRAGEL » (« HMW7 », « HMW6E » et deux « HT6E »). Le volume injecté de la solution de l'échantillon de polymère est de 100 μl . Le détecteur est un réfractomètre différentiel « WATERS 2410 » et son logiciel associé
15 d'exploitation des données chromatographiques est le système « WATERS MILLENIUM ». Les masses molaires moyennes calculées sont relatives à une courbe d'étalonnage réalisée avec des étalons de polystyrène.

[0026] L'indice de polydispersité I_p (rappel : $I_p = M_w/M_n$ avec M_w masse moléculaire moyenne en poids) du TPEI est de préférence inférieur à 3 ; plus préférentiellement I_p est
20 inférieur à 2 et encore plus préférentiellement inférieur à 1,5.

[0027] Le bloc élastomérique est composé majoritairement du monomère isobutylène polymérisé. De préférence, le bloc polyisobutylène du copolymère à blocs présente une masse moléculaire moyenne en nombre (" M_n ") allant de 25 000 g/mol à 350 000 g/mol, de préférence 35 000 g/mol à 250 000 g/mol de manière à conférer à l'élastomère
25 thermoplastique de bonnes propriétés élastomériques et une tenue mécanique suffisante et compatible avec l'application gomme interne d'un bandage pneumatique.

[0028] De préférence, le bloc polyisobutylène du copolymère à blocs présente en outre une température de transition vitreuse (" T_g ") inférieure ou égale à -20°C, plus préférentiellement inférieure à -40°C. Une valeur de T_g supérieure à ces minima peut

diminuer les performances de la couche étanche lors d'une utilisation à très basse température ; pour une telle utilisation, la Tg du bloc polyisobutylène du copolymère à blocs est plus préférentiellement encore inférieure à - 50°C.

- [0029] Le bloc polyisobutylène du TPEI peut aussi comprendre avantageusement également un taux d'unités issues d'un ou de plusieurs diènes conjugués insérées dans la chaîne polymérique allant préférentiellement jusqu'à 16% en poids par rapport au poids du bloc polyisobutylène. Au dessus de 16%, on peut observer une baisse de la résistance à la thermooxydation et à l'oxydation à l'ozone de la couche étanche contenant l'élastomère thermoplastique à bloc polyisobutylène utilisée dans un pneumatique.
- 10 [0030] Les diènes conjugués pouvant être copolymérisés avec l'isobutylène pour constituer le bloc polyisobutylène sont des diènes conjugués en C₄ – C₁₄. De préférence, ces diènes conjugués sont choisis parmi l'isoprène, le butadiène, le 1-méthylbutadiène, le 2- méthylbutadiène, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,4-diméthyl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2-méthyl-1,3-pentadiène, le 3-méthyl-1,3-pentadiène, le 4-méthyl-1,3-pentadiène, le 2,3-diméthyl-1,3-pentadiène, le 1,3-hexadiène, le 2-méthyl-1,3-hexadiène, le 3-méthyl-1,3-hexadiène, le 4-méthyl-1,3-hexadiène, le 5-méthyl-1,3-hexadiène, le 2,3-diméthyl-1,3-hexadiène, le 2,4-diméthyl-1,3-hexadiène, le 2,5-diméthyl-1,3-hexadiène, le 2-neopentylbutadiène, le 1,3-cyclopentadiène, le 1,3-cyclohexadiène, 1-vinyl-1,3-cyclohexadiène ou leur mélange. Plus préférentiellement le diène conjugué est l'isoprène
- 15 ou un mélange contenant de l'isoprène.
- 20

- [0031] 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 halogénéation permet d'augmenter la vitesse de cuisson de la composition comprenant l'élastomère thermoplastique à bloc polyisobutylène selon l'invention. Cette halogénéation permet
- 25 d'améliorer la compatibilité de la couche étanche avec les autres éléments adjacents constitutifs d'un bandage pneumatique. L'halogénéation 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.

[0032] Selon un premier mode de réalisation, le TPEI est choisi parmi les élastomères thermoplastiques styréniques à bloc polyisobutylène (« TPSI »).

[0033] Le bloc thermoplastique est ainsi constitué d'au moins un monomère polymérisé à base de styrène, non substitué comme substitué ; parmi les styrènes substitués peuvent être
5 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-
10 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.

[0034] De préférence, l'élastomère thermoplastique TPSI est un copolymère à blocs
15 polystyrène et polyisobutylène.

[0035] Préférentiellement, un tel copolymère blocs est un copolymère dibloc styrène/isobutylène (en abrégé « SIB »).

[0036] Plus préférentiellement encore, un tel copolymère blocs est un copolymère tribloc styrène/ isobutylène/ styrène (en abrégé « SIBS »).

20 [0037] Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le taux pondéral de styrène (non substitué ou substitué), dans l'élastomère 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 couche étanche peut être affectée. Pour ces raisons, le taux de styrène est plus
25 préférentiellement compris entre 10 et 40%, en particulier entre 15 et 35%.

[0038] L'élastomère TPSI, étendu optionnellement avec une huile polybutène, est préférentiellement le seul élastomère thermoplastique constituant de la couche élastomère étanche aux gaz.

[0039] Les élastomères TPSI peuvent être mis en œuvre de façon classique, par extrusion ou moulage, par exemple à partir d'une matière première disponible sous la forme de billes ou de granulés.

[0040] Les élastomères TPSI sont disponibles commercialement, vendus par exemple en ce qui concerne les SIB et SIBS par la société KANEKA sous la dénomination « SIBSTAR » (e.g. "Sibstar 103T", "Sibstar 102T", "Sibstar 073T" ou "Sibstar 072T" pour les SIBS, "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. Ils ont été développés tout d'abord pour des applications biomédicales puis décrits dans diverses applications propres aux élastomères TPSI, aussi variées que matériel médical, pièces pour automobile ou pour électroménager, gaines pour fils électriques, pièces d'étanchéité ou élastiques (voir par exemple EP 1 431 343, EP 1 561 783, EP 1 566 405, WO 2005/103146).

[0041] Selon un second mode de réalisation, les élastomères TPEI peuvent aussi comprendre un bloc thermoplastique ayant une Tg supérieure ou égale à 100°C et constitué à partir de monomères polymérisés autres que des monomères styréniques (en abrégé « TPNSI »). De tels monomères peuvent être 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, J.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 ;

- les esters de l'acide acrylique, de l'acide crotonique, de l'acide sorbique, de l'acide méthacrylique, les dérivés de l'acrylamide, les dérivés du méthacrylamide, les dérivés de l'acrylonitrile, les dérivés du méthacrylonitrile et leurs mélanges. On peut citer plus particulièrement, l'acrylate d'adamantyle, le crotonate d'adamantyle, le sorbate d'adamantyle, l'acrylate de 4-biphenyle, l'acrylate de tertio-butyle, l'acrylate de cyanométhyle, l'acrylate de 2-cyanoéthyle, l'acrylate de 2-cyanobutyle, l'acrylate de 2-cyanohexyle, l'acrylate de 2-cyanoheptyle, l'acrylate de 3,5-diméthyladamantyle, le crotonate de 3,5-diméthyladamantyle, l'acrylate d'isobornyle, l'acrylate de pentachlorobenzyle, l'acrylate de pentafluorobenzyle, l'acrylate de pentachlorophenyle, l'acrylate de pentafluorophenyle, le méthacrylate d'adamantyle, le méthacrylate de 4-tert-butylcyclohexyle, le méthacrylate de tert-butyle, le méthacrylate de 4-tert-butylphényle, le méthacrylate de 4-cyanophényle, le méthacrylate de 4-cyanométhylphényle, le méthacrylate de cyclohexyle, le méthacrylate de 3,5-diméthyladamantyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de 3,3-diméthylbutyle, l'acide méthacrylique, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de phényle, le méthacrylate d'iso-bornyle, le méthacrylate de tétradécyle, le méthacrylate de triméthylsilyle, le méthacrylate de 2,3-xylényle, le méthacrylate de 2,6-xylényle, l'acrylamide, le N-sec-butylacrylamide, le N-tert-butylacrylamide, le N,N-diisopropylacrylamide, le N-1méthylbutylacrylamide, le N-méthyl-N-phenylacrylamide, le morpholylacrylamide, le piperidylacrylamide, le N-tert-butylméthacrylamide, le 4-butoxycarbonylphénylméthacrylamide, le 4-carboxyphénylméthacrylamide, le 4-méthoxycarbonylphénylméthacrylamide, le 4-éthoxycarbonylphénylméthacrylamide, le cyanoacrylate de butyle, le chloroacrylate de méthyle, le chloroacrylate d'éthyle, le chloroacrylate d'isopropyle, le chloroacrylate d'isobutyle, le chloroacrylate de cyclohexyle, le fluorométhacrylate de méthyle, le phénylacrylate de méthyle, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, et leurs mélanges.

[0042] Selon une variante, le monomère polymérisé autre qu'un monomère styrénique peut être copolymérisé avec au moins un autre monomère de manière à former un bloc thermoplastique ayant une Tg supérieure ou égale à 100°C. Selon cet aspect, la fraction

molaire en monomère polymérisé autre qu'un monomère styrénique, par rapport au nombre total de motifs du bloc thermoplastique, doit être suffisante pour atteindre une Tg supérieure ou égale à 100°C, préférentiellement supérieure ou égale à 130°C, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 150°C, voire même supérieure ou égale à 200°C.

- 5 Avantageusement la fraction molaire de cet autre co-monomère peut aller de 0 à 90%, plus préférentiellement de 0 à 75% et encore plus préférentiellement de 0 à 50%.

[0043] A titre d'illustration, cet autre monomère susceptible de copolymériser avec le monomère polymérisé autre qu'un monomère styrénique, peut être choisi parmi les monomères diènes, plus particulièrement, les monomères diènes conjugués ayant 4 à 14
10 atomes de carbone, et les monomères de type vinylaromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone.

[0044] Lorsque le co-monomère est un diène conjugué ayant 4 à 14 atomes de carbone, il représente avantageusement une fraction molaire par rapport au nombre total de motifs du bloc thermoplastique allant de 0 à 25%. A titre de diènes conjugués utilisables dans les
15 blocs thermoplastiques selon un objet de l'invention conviennent ceux décrit plus haut, à savoir 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 2,5-diméthyl-1,3-pentadiène, le 1,3-hexadiène, le 2-méthyl-1,3-hexadiène, le
20 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-neopentylbutadiène, le 1,3-cyclopentadiène, le 1,3-cyclohexadiène, 1-vinyl-1,3-cyclohexadiène ou leurs mélanges.

[0045] Lorsque le co-monomère est de type vinylaromatique, il représente avantageusement une fraction en motifs sur le nombre total de motifs du bloc
25 thermoplastique de 0 à 90%, préférentiellement allant de 0 à 75% et encore plus préférentiellement allant de 0 à 50%. 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.

- [0046] On peut citer à titre d'exemples illustratifs mais non limitatifs, des mélanges de co-monomères et pouvant être utilisés pour la préparation de blocs thermoplastiques ayant
- 5 une Tg supérieure ou égale à 100°C, constitués d'indène et de dérivés du styrène, notamment le para-méthylstyrène ou le para-tertiobutyle styrène. L'homme de l'art pourra alors se référer aux documents J.E. Puskas, G. Kaszas, J.P. Kennedy, W.G. Hager, Journal of Polymer Science part A : Polymer Chemistry 1992 30, 41 ou J.P. Kennedy, S. Midha, Y. Tsungae, Macromolecules (1993) 26, 429.
- 10 [0047] Préférentiellement, un élastomère thermoplastique TPNSI est un copolymère dibloc : bloc thermoplastique / bloc isobutylène. Plus préférentiellement encore, un tel élastomère thermoplastique TPNSI est un copolymère tribloc : bloc thermoplastique / bloc isobutylène / bloc thermoplastique.

I-1-B. Caoutchouc butyl

- 15 [0048] Par caoutchouc butyl, on entend usuellement un homopolymère d'isobutylène ou un copolymère d'isobutylène avec de l'isoprène (ce caoutchouc butyl fait partie des élastomères diéniques), ainsi que les dérivés halogénés, en particulier généralement bromés ou chlorés, de ces homopolymères et copolymères d'isobutylène et isoprène.

- [0049] On citera à titre d'exemples de caoutchouc butyl convenant particulièrement à la
- 20 réalisation de l'invention : les copolymères d'isobutylène et d'isoprène (IIR), les caoutchoucs bromo-butyl tels que le copolymère bromo-isobutylène-isoprène (BIIR) et les caoutchoucs chloro-butyl tels que le copolymère chloro-isobutylène-isoprène (CIIR).

- [0050] Par extension de la définition précédente, on inclura également sous l'appellation « caoutchouc butyl » des copolymères d'isobutylène et de dérivés de styrène tels que les
- 25 copolymères d'isobutylène et méthylstyrène bromé (BIMS) dont fait notamment partie l'élastomère nommé « EXXPRO » commercialisé par la société Exxon.

I-1-C. Huile d'extension

[0051] Les deux élastomères précédents sont suffisants à eux seuls pour que soient remplies les fonctions d'étanchéité aux gaz et d'adhésion aux couches caoutchouteuses adjacentes vis-à-vis des objets pneumatiques dans lesquels ils sont utilisés.

5 [0052] Toutefois, selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, la composition élastomère précédemment décrite comporte également, à titre d'agent plastifiant, une huile d'extension (ou huile plastifiante) dont la fonction est de faciliter la mise en œuvre de la couche étanche aux gaz, particulièrement son intégration dans l'objet pneumatique par un abaissement du module et une augmentation du pouvoir tackifiant.

10 [0053] On peut utiliser toute huile d'extension, de préférence à caractère faiblement polaire, apte à étendre, plastifier des élastomères, notamment thermoplastiques. 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 ou des caoutchoucs qui sont par
15 nature solides.

[0054] 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, monooléfiniques ou dioléfiniques), les huiles paraffiniques, les huiles naphthéniques (à basse ou haute viscosité), les huiles aromatiques, les huiles minérales, et les mélanges de ces huiles.

20 [0055] Si l'on a constaté que l'ajout d'huile se faisait certes au prix d'une certaine perte d'étanchéité, variable selon le type et la quantité d'huile utilisée, cette perte d'étanchéité peut être largement corrigée notamment par ajout d'une charge lamellaire.

[0056] On utilise préférentiellement une huile du type polybutène, en particulier une huile polyisobutylène (en abrégé « PIB »), qui a démontré le meilleur compromis de
25 propriétés comparativement aux autres huiles testées, notamment à une huile conventionnelle du type paraffinique.

[0057] A titre d'exemples, des huiles polyisobutylène sont commercialisées notamment par la société UNIVAR sous la dénomination « Dynapak Poly » (e.g. « Dynapak Poly 190 »), par INEOS Oligomer sous la dénomination « Indopol H1200 »), par BASF sous les dénominations « Glissopal » (e.g. « Glissopal 1000 ») ou « Oppanol » (e.g. « Oppanol B12 »); des huiles paraffiniques sont commercialisées par exemple par EXXON sous la dénomination « Telura 618 » ou par Repsol sous la dénomination « Extensol 51 ».

[0058] La masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) de l'huile d'extension est préférentiellement comprise entre 200 et 25 000 g/mol, plus préférentiellement encore comprise entre 300 et 10 000 g/mol. Pour des masses Mn trop basses, il existe un risque de migration de l'huile à l'extérieur de la composition, tandis que des masses trop élevées peuvent entraîner une rigidification excessive de cette composition. Une masse Mn comprise entre 350 et 4 000 g/mol, en particulier entre 400 et 3 000 g/mol, s'est avérée constituer un excellent compromis pour les applications visées, en particulier pour une utilisation dans un bandage pneumatique.

[0059] La masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) de l'huile d'extension est déterminée par SEC, l'échantillon étant préalablement solubilisé dans du tétrahydrofurane à une concentration d'environ 1 g/l ; puis la solution est filtrée sur filtre de porosité 0,45 µm avant injection. L'appareillage est la chaîne chromatographique « WATERS alliance ». Le solvant d'élution est le tétrahydrofurane, le débit de 1 ml/min, la température du système de 35°C et la durée d'analyse de 30 min. On utilise un jeu de deux colonnes « WATERS » de dénomination « STYRAGEL HT6E ». Le volume injecté de la solution de l'échantillon de polymère est de 100 µl. Le détecteur est un réfractomètre différentiel « WATERS 2410 » et son logiciel associé d'exploitation des données chromatographiques est le système « WATERS MILLENIUM ». Les masses molaires moyennes calculées sont relatives à une courbe d'étalonnage réalisée avec des étalons de polystyrène.

[0060] 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 couche élastomère étanche aux gaz, notamment de l'objet pneumatique dans lequel elle est destinée à être utilisée.

[0061] On préfère que le taux d'huile d'extension soit supérieur à 5 pce, de préférence compris entre 5 et 150 pce (parties en poids pour cent parties d'élastomère total, c'est-à-dire élastomères TPEI blocs tel le SIBS, plus caoutchouc butyl présents dans la composition ou couche élastomère).

[0062] En dessous du minimum indiqué, la présence d'huile d'extension n'est pas sensible. Au-delà du maximum préconisé, on s'expose à un risque de cohésion insuffisante de la composition et de perte d'étanchéité pouvant être néfaste selon l'application considérée.

[0063] Pour ces raisons, en particulier pour une utilisation de la composition étanche dans un bandage pneumatique, on préfère que le taux d'huile d'extension soit supérieur à 10 pce, notamment compris entre 10 et 130 pce, plus préférentiellement encore qu'il soit supérieur à 20 pce, notamment compris entre 20 et 100 pce.

15 I-1-D. Charge lamellaire

[0064] L'utilisation de charge lamellaire permet avantageusement d'abaisser le coefficient de perméabilité (donc d'augmenter l'étanchéité) de la composition élastomère, sans augmenter de façon excessive son module, ce qui permet de conserver la facilité d'intégration de la couche étanche dans l'objet pneumatique.

20 [0065] Les charges dites lamellaires (en anglais "*platy fillers*") sont bien connues de l'homme du métier. Elles ont été utilisées notamment dans des bandages pneumatiques pour réduire la perméabilité des couches étanches aux gaz conventionnelles à base de caoutchouc butyl. Dans ces couches à base de butyl, elles sont généralement utilisées à des taux relativement faibles, n'excédant pas le plus souvent 10 à 15 pce (voir par exemple les documents brevet US 2004/0194863, WO 2006/047509).

[0066] Elles se présentent généralement sous forme de plaques, plaquettes, feuilles ou feuillets empilés, avec une anisométrie plus ou moins marquée. Leur rapport de forme

($F = L/E$) est généralement supérieur à 3, plus souvent supérieur à 5 ou à 10, L représentant la longueur (ou plus grande dimension) et E l'épaisseur moyenne de ces charges lamellaires, ces moyennes étant calculées en nombre. Des rapports de forme atteignant plusieurs dizaines voire centaines sont fréquents. Leur longueur moyenne est de préférence
5 supérieure à 1 μm (c'est-à-dire qu'il s'agit alors de charges lamellaires dites micrométriques), typiquement comprise entre quelques μm (par exemple 5 μm) et quelques centaines de μm (par exemple 500 voire 800 μm).

[0067] Préférentiellement, les charges lamellaires utilisées conformément à l'invention sont choisies dans le groupe constitué par les graphites, les phyllosilicates et les mélanges
10 de telles charges. Parmi les phyllosilicates, on citera notamment les argiles, talcs, micas, kaolins, ces phyllosilicates pouvant être modifiés ou non par exemple par un traitement de surface ; à titre d'exemples de tels phyllosilicates modifiés, on peut citer notamment des micas recouverts d'oxyde de titane, des argiles modifiées par des tensioactifs ("*organo clays*").

15 [0068] On utilise préférentiellement des charges lamellaires à faible énergie de surface, c'est-à-dire relativement apolaires, telles que celles choisies dans le groupe constitué par les graphites, les talcs, les micas et les mélanges de telles charges, ces dernières pouvant être modifiées ou non, plus préférentiellement encore dans le groupe constitué par les graphites, les talcs et les mélanges de telles charges. Parmi les graphites peuvent être cités
20 notamment les graphites naturels, les graphites expansés ou les graphites synthétiques.

[0069] Comme exemples de micas, on peut citer les micas commercialisés par la société CMMP (Mica-MU®, Mica-Soft®, Briomica® par exemple), ceux commercialisés par la société YAMAGUCHI (A51S, A41S, SYA-21R, SYA-21RS, A21S, SYA-41R), les vermiculites (notamment la vermiculite Shawatec® commercialisée par CMMP ou la
25 vermiculite Microlite® commercialisée par W.R. Grace), les micas modifiés ou traités (par exemple, la gamme Iriodin® commercialisée par Merck). Comme exemples de graphites, on peut citer les graphites commercialisés par la société Timcal (gamme Timrex®). Comme exemple de talcs, on peut citer les talcs commercialisés par la société Luzenac.

[0070] Les charges lamellaires décrites ci-dessus peuvent être utilisées à des taux variables, notamment compris entre 2 et 30 % en volume de composition élastomère, et de préférence entre 3 et 20 % en volume.

[0071] L'introduction des charges lamellaires dans la composition thermoplastique élastomère peut être réalisée selon divers procédés connus, par exemple par mélangeage en solution, par mélangeage en masse dans un mélangeur interne, ou encore par mélangeage par extrusion.

I-1-E. Additifs divers

[0072] La couche ou composition étanche à l'air décrite précédemment peut comporter par ailleurs les divers additifs usuellement présents dans les couches étanches à l'air connues de l'homme du métier. On citera par exemple des charges renforçantes telles que du noir de carbone ou de la silice, des charges non renforçantes ou inertes autres que les charges lamellaires précédemment décrites, des agents colorants avantageusement utilisables pour la coloration de la composition, des plastifiants autres que les huiles d'extension précitées, des résines tackifiantes, des agents de protection tels que antioxydants ou antiozonants, anti-UV, divers agents de mise en œuvre ou autres stabilisants, ou encore des promoteurs aptes à favoriser l'adhésion au reste de la structure de l'objet pneumatique.

[0073] Outre les élastomères (TPEI, TPSI, TPNSI, caoutchouc butyl) précédemment décrits, la composition étanche aux gaz pourrait aussi comporter, toujours selon une fraction pondérale minoritaire par rapport à l'élastomère blocs, des polymères autres que des élastomères, tels que par exemple des polymères thermoplastiques.

I-2. Utilisation de la couche étanche à l'air dans un bandage pneumatique

[0074] La couche étanche à base d'élastomère TPEI précédemment décrite est utilisable comme couche étanche à l'air dans tout type d'objet pneumatique. A titre d'exemples de tels objets pneumatiques, on peut citer les bateaux pneumatiques, les ballons ou balles utilisées pour le jeu ou le sport.

[0075] Elle est particulièrement bien adaptée à une utilisation comme couche étanche à l'air (ou tout autre gaz de gonflage, par exemple azote) dans un objet pneumatique, produit fini ou semi-fini, en caoutchouc, tout particulièrement dans un bandage pneumatique pour véhicule automobile tel qu'un véhicule de type deux roues, tourisme ou industriel.

- 5 [0076] Une telle couche étanche à l'air est préférentiellement disposée sur la paroi interne de l'objet pneumatique, mais elle peut être également intégrée complètement à sa structure interne.

- [0077] L'épaisseur de la couche étanche à l'air est préférentiellement supérieure à 0,05 mm, plus préférentiellement comprise entre 0,1 mm et 10 mm (notamment entre 0,1 et 1,0
10 mm).

[0078] 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 étanche à l'air comportant alors plusieurs gammes d'épaisseur préférentielles.

- [0079] Ainsi par exemple, pour des bandages pneumatiques de type tourisme, elle peut
15 avoir une épaisseur d'au moins 0,05 mm, préférentiellement comprise entre 0,1 et 2 mm. Selon un autre exemple, pour des bandages pneumatiques de véhicules poids lourds ou agricole, l'épaisseur préférentielle peut se situer entre 1 et 3 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 entre 2 et 10 mm.

- 20 [0080] Comparativement à une couche étanche à l'air telle que divulguée dans le document WO 2008/145277 A1, la couche étanche à l'air selon l'invention a l'avantage d'avoir une adhésion nettement améliorée à la couche diélectrique adjacente tout en conservant une étanchéité aux gaz au moins égale, comme cela est démontré dans les exemples de réalisation qui suivent.

II. EXEMPLES DE RÉALISATION DE L'INVENTION

[0081] La couche étanche aux gaz précédemment décrite est avantageusement utilisable dans les bandages pneumatiques de tous types de véhicules, en particulier véhicules tourisme ou véhicules industriels tels que Poids-lourd.

- 5 [0082] A titre d'exemple, la figure unique annexée représente de manière très schématique (sans respect d'une échelle spécifique), une coupe radiale d'un bandage pneumatique conforme à l'invention.

[0083] 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
10 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
15 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).

- 20 [0084] La paroi interne du bandage pneumatique 1 comporte une couche 10 étanche à l'air, par exemple d'épaisseur égale à environ 0,9 mm, du côté de la cavité interne 11 du bandage pneumatique 1.

[0085] Cette couche interne (ou "*inner liner*") couvre toute la paroi interne du bandage pneumatique, se prolongeant d'un flanc à l'autre, au moins jusqu'au niveau du crochet de
25 jante lorsque le bandage pneumatique est en position montée. Elle définit la face radialement interne dudit bandage destinée à protéger l'armature de carcasse de la diffusion d'air provenant de l'espace 11 intérieur au bandage. Elle permet le gonflement et le maintien sous pression du bandage pneumatique ; ses propriétés d'étanchéité doivent lui

permettre de garantir un taux de perte de pression relativement faible, de maintenir le bandage gonflé, en état de fonctionnement normal, pendant une durée suffisante, normalement de plusieurs semaines ou plusieurs mois.

[0086] Contrairement à un bandage pneumatique conventionnel utilisant une composition à base de caoutchouc butyl, le bandage pneumatique conforme à l'invention utilise dans cet exemple, comme couche 10 étanche à l'air, une composition élastomère comportant un élastomère SIBS (« Sibstar 102T » avec un taux de styrène d'environ 15%, une Tg d'environ - 65°C et une Mn d'environ 90 000 g/mol) et un caoutchouc butyl (« Butyl 365 » commercialisé par Exxon Mobil) étendu par exemple avec une huile PIB (par exemple l'huile « Indopol H1200 » - Mn de l'ordre de 2100 g/mol), ainsi qu'une charge lamellaire (« SYA41R » de Yamaguchi).

[0087] Une couche (« *skim* ») de la couche étanche aux gaz peut être réalisée notamment avec le dispositif décrit dans le document EP 2 072 219 A1. Ce dispositif comporte un outil d'extrusion tel qu'une extrudeuse bi-vis, une filière, un bain de refroidissement liquide et un support plan mobile.

[0088] Le pneumatique pourvu de sa couche étanche à l'air 10 tel que décrit ci-dessus est de préférence réalisé avant vulcanisation (ou cuisson).

[0089] La couche étanche à l'air est simplement appliquée de façon conventionnelle à l'endroit souhaité, pour formation de la couche 10. La vulcanisation est ensuite effectuée classiquement. Les élastomères blocs supportent bien les contraintes liées à l'étape de vulcanisation.

[0090] Une variante de fabrication avantageuse, pour l'homme du métier des bandages pneumatiques, consistera par exemple au cours d'une première étape, à déposer à plat la couche étanche à l'air directement sur un tambour de confection, sous la forme d'une couche ("*skim*") d'épaisseur adaptée, avant de recouvrir cette dernière avec le reste de la structure du bandage pneumatique, selon des techniques de fabrication bien connues de l'homme du métier.

II-1. Tests

[0091] Les propriétés des compositions élastomères étanches aux gaz et de certains de leurs constituants sont caractérisées comme indiqué ci-après.

A Tests d'adhésion couche étanche / couche diénique

5 [0092] Des tests d'adhésion (tests de pelage) ont été conduits pour tester l'aptitude de la couche étanche aux gaz à adhérer après cuisson à une couche d'élastomère diénique, plus précisément à une composition de caoutchouc usuelle pour armature de carcasse de pneumatique, à base de caoutchouc naturel (peptisé) et de noir de carbone N330 (65 parties en poids pour cent parties de caoutchouc naturel), comportant en outre les
10 additifs usuels (soufre, accélérateur, ZnO, acide stéarique, antioxydant).

[0093] Les éprouvettes de pelage (du type pelage à 180°) ont été réalisées par empilage d'une couche mince de composition étanche aux gaz entre deux tissus calandrés le premier avec un élastomère SIBS (1,5 mm) et l'autre avec le mélange diénique considéré (1,2 mm). Une amorce de rupture est insérée entre les deux tissus calandrés en extrémité de la couche
15 mince.

[0094] L'éprouvette après assemblage a été vulcanisée à 180°C sous pression pendant 10 minutes. Des bandes de 30 mm de largeur ont été découpées au massicot. Les deux côtés de l'amorce de rupture ont été ensuite placées dans les mors d'une machine de traction de marque Intron[®]. Les essais sont réalisés à température ambiante et à une vitesse de traction
20 de 100 mm/min. On enregistre les efforts de traction et on norme ceux-ci par la largeur de l'éprouvette. On obtient une courbe de force par unité de largeur (en N/mm) en fonction du déplacement de traverse mobile de la machine de traction (entre 0 et 200 mm). La valeur d'adhésion retenue correspond à l'initiation de la rupture au sein de l'éprouvette et donc à la valeur maximale de cette courbe.

25 B Test de cohésion

[0095] Des tests de pelage similaires ont été réalisés pour tester la cohésion des compositions étanches à base de TPEI.

[0096] Les éprouvettes de cohésion (du type pelage à 180°) ont été réalisées par empilage d'une couche mince de composition étanche aux gaz entre deux tissus calandrés avec un élastomère SIBS (1,5 mm). Une amorce de rupture est insérée entre les deux tissus calandrés en extrémité de la couche mince.

- 5 [0097] L'éprouvette après assemblage a été vulcanisée à 180°C sous pression pendant 10 minutes. Des bandes de 30 mm de largeur ont été découpées au massicot. Les deux côtés de l'amorce de rupture ont été ensuite placées dans les mors d'une machine de traction de marque Instron[®]. Les essais sont réalisés à température ambiante et à une vitesse de traction de 100 mm/min. On enregistre les efforts de traction et on norme ceux-ci par la largeur de
- 10 l'éprouvette. On obtient une courbe de force par unité de largeur (en N/mm) en fonction du déplacement de traverse mobile de la machine de traction (entre 0 et 200 mm). La valeur de cohésion retenue correspond à l'initiation de la rupture au sein de l'éprouvette et donc à la valeur maximale de cette courbe.

C Tests d'étanchéité

- 15 [0098] Pour cette analyse, on a utilisé un perméamètre à parois rigides, placé dans une étuve (température de 60°C dans le cas présent), muni d'un capteur de pression relative (étalonné dans le domaine de 0 à 6 bars) et relié à un tube équipé d'une valve de gonflage. Le perméamètre peut recevoir des éprouvettes standard sous forme de disque (par exemple de diamètre 65 mm dans le cas présent) et d'épaisseur uniforme pouvant aller jusqu'à 1,5
- 20 mm (0,5 mm dans le cas présent). Le capteur de pression est connecté à une carte d'acquisition de données *National Instruments* (acquisition quatre voies analogiques 0-10 V) qui est reliée à un ordinateur réalisant une acquisition en continu avec une fréquence de 0,5 Hz (1 point toutes les deux secondes). Le coefficient de perméabilité (K) est mesuré à partir de la droite de régression linéaire donnant la pente α de la perte de pression à
- 25 travers l'éprouvette testée en fonction du temps, après stabilisation du système c'est-à-dire obtention d'un régime stable au cours duquel la pression décroît linéairement en fonction du temps.

II-2. Essais

- [0099]** Des compositions étanches aux gaz contenant un élastomère SIBS (« Sibstar 102T » de la société Kaneka), une huile PIB (« Indopol H1200 » de la société INEOS Oligomer) et une charge lamellaire (« SYA41R » de la société Yamagushi) ont été
- 5 préparées en utilisant le dispositif du document EP 2 072 219 A1. La composition C-1 de référence ne comprend que du SIBS comme élastomère. La composition C-2 comporte un mélange de SIBS et de SIS (« Kraton D1161 » de la société Kraton) dans un rapport A/B égal à 4. La composition C-3 comporte un mélange de SIBS et d'un caoutchouc butyl (« Butyl 365 » de la société Exxon) aussi dans un rapport A/B égal à 4.
- 10 **[00100]** Des tests d'étanchéité, d'adhésion et de cohésion tels que précédemment décrits ont été effectués sur ces compositions. Le tableau 1 présente l'ensemble des compositions ainsi que les résultats d'adhésion, de cohésion et d'étanchéité. La composition C-1 est prise comme référence.

Tableau 1

	Composition N°:	C-1	C-2	C-3
A	SIBS – Sibstar 102 T - Kaneka (pce)	100pce	80pce	80pce
B	Butyl 365 - Exxon (pce)			20pce
	SIS D1161 - Kraton (pce)		20pce	
	A/B		4	4
	Huile PIB Indopol H1200 – Ineos Oligomer (pce)	67pce	67 pce	67 pce
	Mica - SYA 41 R – Yamaguchi (%volumique)	10%	10%	10%
	Étanchéité relative (%)	100	59	63
	Adhésion relative (%)	100	910	585
	Cohésion relative (%)	100	44	60

[00101] La composition C-2, comportant un mélange de SIBS et de SIS avec un rapport
5 A/B de 4, présente une excellente adhésion relative, mais les résultats de cohésion sont très mauvais.

[00102] La composition C-3, conforme à un objet de l'invention, comporte un mélange de
SIBS et de caoutchouc butyl avec le même rapport A/B de 4. La présence du caoutchouc
butyl permet une amélioration substantielle de l'adhésion relative avec des diminutions
10 plus faibles des performances d'étanchéité et de cohésion relatives.

REVENDICATIONS

1. Objet pneumatique pourvu d'une couche élastomère étanche aux gaz de gonflage, caractérisé en ce que ladite couche élastomère comporte au moins un mélange d'un
5 élastomère thermoplastique à bloc polyisobutylène et d'un caoutchouc butyl et en ce que, l'élastomère thermoplastique étant en proportion A et le caoutchouc butyl étant en proportion B, le rapport A/B varie de 1 à 20 ; A et B étant exprimés en masse.
2. Objet pneumatique selon la revendication 1, dans lequel le rapport A/B varie de 1 à 5.
10
3. Objet pneumatique selon l'une des revendications 1 et 2, dans lequel l'élastomère thermoplastique à bloc polyisobutylène comprend, à au moins l'une des extrémités du bloc polyisobutylène, un bloc thermoplastique dont la température de transition vitreuse est supérieure ou égale à 100 °C.
15
4. Objet pneumatique selon la revendication 3, dans lequel le bloc thermoplastique est constitué d'au moins un monomère polymérisé choisi dans le groupe des styrène, méthylstyrènes, para-tertio-butylstyrène, chlorostyrènes, bromostyrènes, fluorostyrènes, para-hydroxy-styrène.
20
5. Objet pneumatique selon la revendication 4, dans lequel l'élastomère thermoplastique à bloc polyisobutylène est choisi dans le groupe des copolymères dibloc styrène/ isobutylène (« SIB ») et des copolymères tribloc styrène/ isobutylène/ styrène (« SIBS »).
- 25 6. Objet pneumatique selon la revendication 5, dans lequel l'élastomère thermoplastique à bloc polyisobutylène est un styrène/ isobutylène/ styrène (« SIBS »).
7. Objet pneumatique selon la revendication 3, dans lequel le bloc thermoplastique est constitué d'au moins un monomère polymérisé choisi dans le groupe de l'acénaphthylène,
30 l'indène, le 2-méthylindène, le 3-méthylindène, le 4-méthylindène, les diméthyl-indène, le 2-phénylindène, le 3-phénylindène, le 4-phénylindène, l'isoprène, les esters de l'acide

acrylique, de l'acide crotonique, de l'acide sorbique, de l'acide méthacrylique, les dérivés de l'acrylamide, les dérivés du méthacrylamide, les dérivés de l'acrylonitrile, les dérivés du méthacrylonitrile.

- 5 8. Objet pneumatique selon la revendication 7, dans lequel le monomère constituant le bloc thermoplastique est copolymérisé avec un co-monomère choisi parmi les monomères diènes conjugués ayant 4 à 14 atomes de carbone et les monomères de type vinylaromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone.
- 10 9. Objet pneumatique selon la revendication 8, dans lequel le co-monomère est le styrène.
10. Objet pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le caoutchouc butyl est un copolymère d'isobutylène et d'isoprène.
- 15 11. Objet pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel le caoutchouc butyl est un copolymère bromo-isobutylène-isoprène.
12. Objet pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel le
- 20 caoutchouc butyl est un copolymère chloro-isobutylène-isoprène.
13. Objet pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la couche élastomère étanche comporte en plus une huile d'extension à un taux compris entre 5 pce et 150 pce massique de la composition.
- 25 14. Objet pneumatique selon la revendication 13, dans lequel l'huile d'extension est du polybutène et préférentiellement du polyisobutylène.
15. Objet pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel
- 30 la couche élastomère étanche comporte en plus une charge lamellaire, de préférence à un taux compris entre 2 % et 30 % volumique.

16. Objet pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel ledit objet est en caoutchouc.

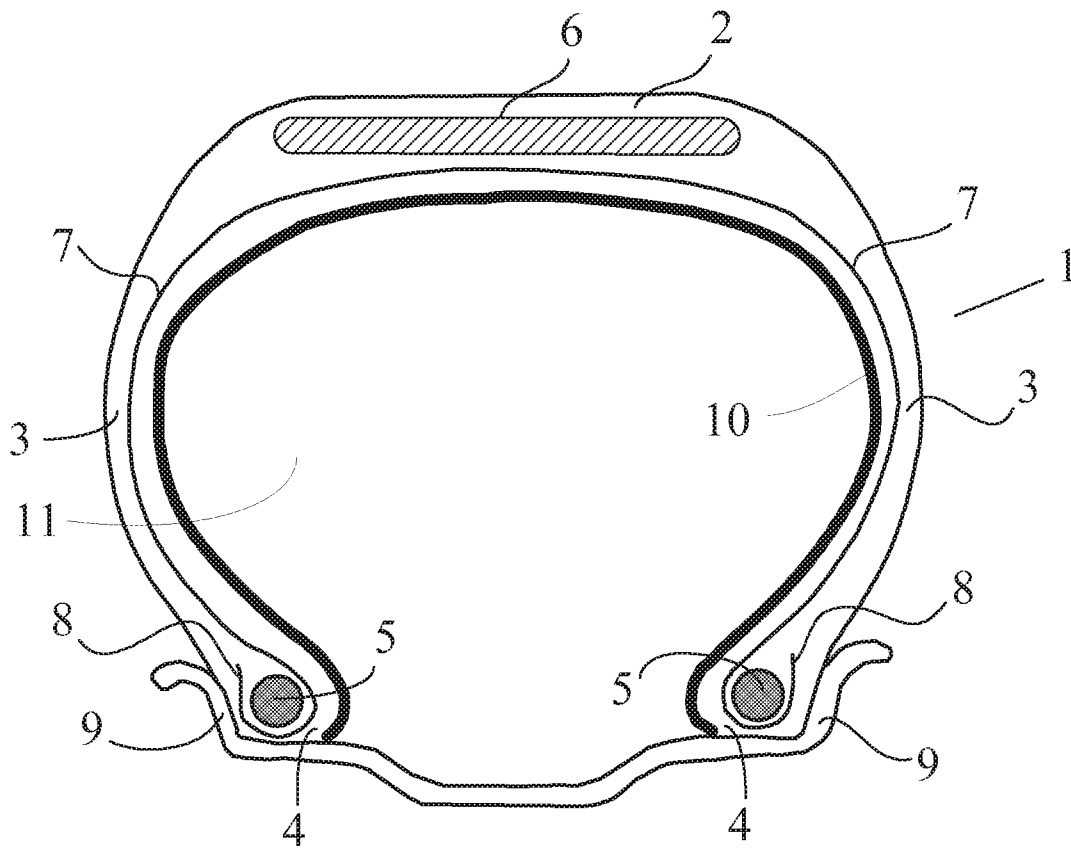
- 5 17. Objet pneumatique selon la revendication 16, dans lequel ledit objet en caoutchouc est un bandage pneumatique.

18. Objet pneumatique selon la revendication 16, dans lequel ledit objet pneumatique est une chambre à air.

10

19. Objet pneumatique selon la revendication 18, dans lequel ladite chambre à air est une chambre à air de bandage pneumatique.

1/1



FIGURE

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/070404

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08L53/00 C08L53/02 C08L25/08 B60C1/00 B60C5/14
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08L C09D C09J B60C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2 006 328 A1 (KANEKA CORP [JP]) 24 December 2008 (2008-12-24) * abstract claims 1-3,6,9,10 paragraphs [0028] - [0032] page 4, line 7 - line 11 -----	1-16,18
X	JP 2005 068224 A (KANEKA CORP) 17 March 2005 (2005-03-17) * EPODOC et WPI abrégés * * abstract -----	1-6,9, 13-16,18
X	JP 2004 161816 A (KANEKAFUCHI CHEMICAL IND) 10 June 2004 (2004-06-10) * EPODOC et WPI abrégés * * abstract -----	1-6,9, 13-16,18
	----- -/--	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 January 2011

Date of mailing of the international search report

09/02/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hammond, Andrew

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/070404

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 572 667 A1 (NIPPON ZEON CO [JP]) 8 December 1993 (1993-12-08) claim 1 page 3, line 37 page 5, line 39 - page 7, line 34 page 8, lines 11-18 page 7, line 42 -----	1-6,13
X	WO 2008/145277 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; LESAGE PIERRE [FR]; C) 4 December 2008 (2008-12-04) claims 1,2,12-14 page 8, lines 10-26 page 12, lines 26-29 -----	1-6, 13-19
A	US 2002/155238 A1 (SHACHI KENJI [JP] ET AL) 24 October 2002 (2002-10-24) * abstract paragraph [0027] claims 1-7 -----	1-19
A	WO 2009/123611 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; PENDER MARK J [US]) 8 October 2009 (2009-10-08) * abstract claim 9 -----	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/070404

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 2006328	A1	24-12-2008	WO	2007119687 A1		25-10-2007
			US	2010249296 A1		30-09-2010

JP 2005068224	A	17-03-2005	NONE			

JP 2004161816	A	10-06-2004	CN	1708549 A		14-12-2005
			JP	4287126 B2		01-07-2009

EP 0572667	A1	08-12-1993	CA	2104382 A1		20-08-1992
			WO	9214790 A1		03-09-1992

WO 2008145277	A1	04-12-2008	EA	200971110 A1		30-06-2010
			FR	2916680 A1		05-12-2008
			KR	20100028058 A		11-03-2010

US 2002155238	A1	24-10-2002	NONE			

WO 2009123611	A1	08-10-2009	CN	101959948 A		26-01-2011
			EP	2260074 A1		15-12-2010
			US	2010319824 A1		23-12-2010

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2010/070404

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08L53/00 C08L53/02 C08L25/08 B60C1/00 B60C5/14 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08L C09D C09J B60C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 2 006 328 A1 (KANEKA CORP [JP]) 24 décembre 2008 (2008-12-24) * abrégé revendications 1-3,6,9,10 alinéas [0028] - [0032] page 4, ligne 7 - ligne 11 -----	1-16,18
X	JP 2005 068224 A (KANEKA CORP) 17 mars 2005 (2005-03-17) * EPODOC et WPI abrégés * * abrégé -----	1-6,9, 13-16,18
X	JP 2004 161816 A (KANEKAFUCHI CHEMICAL IND) 10 juin 2004 (2004-06-10) * EPODOC et WPI abrégés * * abrégé -----	1-6,9, 13-16,18
-/-		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div> </div>		
* Catégories spéciales de documents cités: <div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">31 janvier 2011</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">09/02/2011</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Hammond, Andrew</div>

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 572 667 A1 (NIPPON ZEON CO [JP]) 8 décembre 1993 (1993-12-08) revendication 1 page 3, ligne 37 page 5, ligne 39 - page 7, ligne 34 page 8, ligne 11-18 page 7, ligne 42 -----	1-6,13
X	WO 2008/145277 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; LESAGE PIERRE [FR]; C) 4 décembre 2008 (2008-12-04) revendications 1,2,12-14 page 8, ligne 10-26 page 12, ligne 26-29 -----	1-6, 13-19
A	US 2002/155238 A1 (SHACHI KENJI [JP] ET AL) 24 octobre 2002 (2002-10-24) * abrégé alinéa [0027] revendications 1-7 -----	1-19
A	WO 2009/123611 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; PENDER MARK J [US]) 8 octobre 2009 (2009-10-08) * abrégé revendication 9 -----	1-19

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2010/070404

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 2006328	A1	24-12-2008	WO 2007119687 A1 US 2010249296 A1	25-10-2007 30-09-2010
JP 2005068224	A	17-03-2005	AUCUN	
JP 2004161816	A	10-06-2004	CN 1708549 A JP 4287126 B2	14-12-2005 01-07-2009
EP 0572667	A1	08-12-1993	CA 2104382 A1 WO 9214790 A1	20-08-1992 03-09-1992
WO 2008145277	A1	04-12-2008	EA 200971110 A1 FR 2916680 A1 KR 20100028058 A	30-06-2010 05-12-2008 11-03-2010
US 2002155238	A1	24-10-2002	AUCUN	
WO 2009123611	A1	08-10-2009	CN 101959948 A EP 2260074 A1 US 2010319824 A1	26-01-2011 15-12-2010 23-12-2010