



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

N° 885.135

Classif. Internat.:

C09K/860C

Mis en lecture le:

09-03-1981

Le Ministre des Affaires Économiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;~~*Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;*~~*Vu le procès-verbal dressé le 8 septembre 1980 à 15 h. 50**au Service de la Propriété industrielle;*

ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite : ROCKCOR , INC.,
11441 Willows Road, York Center, Redmond, Etat de Was-
hington, (Etats-Unis d'Amérique),

repr. par l'Office Hanssens S.P.R.L. à Bruxelles,

un brevet d'invention pour: Composition auto-obturatrice à base de
butyl-caoutchouc, bandage pneumatique comportant ladite
composition et son procédé de fabrication,
(Inv. : J. Van Ornum et J.T. Chiu)

qu'elle déclare avoir fait l'objet de demandes de brevet,
non encore accordées à ce jour, déposées aux Etats-Unis
d'Amérique le 10 octobre 1978, n° 949.451 et en France
le 3 septembre 1980, n° 80 18988

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et
périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit
de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeure joint un des doubles de la spécification de l'invention
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui
de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 9 mars

1981

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

Le Directeur

L. SALPETEUR

000100

89 779

81-20-09 FR/BEL/IT

BREVET D'INVENTION

DEPOSANT

Société dite : ROCKCOR, INC.

TITRE

"Composition auto-obturatrice à base de butyl-caoutchouc,
bandage pneumatique comportant ladite composition
et son procédé de fabrication"

(Inventeurs : Joel Van ORNUM et Jessie T. CHIU)

REVENDICATION de PRIORITÉS

SANS PRIORITE

Des demandes correspondantes ont été déposées aux Etats-Unis
d'Amérique le 10 octobre 1978 sous le N° 949.451 et en France
le 3 septembre 1980 sous le N° 80 18988.

La présente invention concerne une composition obturatrice qui a été réalisée comme composition permettant l'auto-obturation de perforations d'un bandage pneumatique. En tant que composition obturatrice pour bandages, elle est conçue pour être appliquée à la surface interne d'un bandage de caoutchouc et elle est destinée à obturer des perforations survenant dans la chape, dans des conditions très variables de température. La composition obturatrice de l'invention, étant adaptée à l'obturation de bandages pneumatiques, est applicable à d'autres usages similaires de même qu'à des usages moins éprouvants.

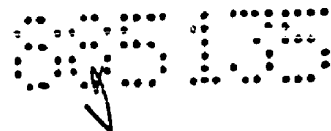
Pour qu'une composition obturatrice puisse être utilisée avantageusement dans l'obturation de perforations de bandages, elle doit satisfaire à un ensemble remarquable, et d'une exigence exceptionnelle, de critères physiques et chimiques. Elle doit résister au vieillissement, à la décomposition et au fluage aux hautes températures auxquelles des bandages sont chauffés au cours de la conduite en période estivale. Au cas où l'objet perforant reste dans la chape, tandis que le bandage continue à être utilisé, la composition obturatrice doit avoir une adhésivité et une résistance à la fatigue suffisantes pour rester adhérente à l'objet même lorsqu'il est soumis à un va-et-vient pendant le mouvement de révolution du bandage. Au cas où l'objet perforant est retiré de la chape, la composition obturatrice doit être capable de s'écouler dans le trou de perforation aux températures hivernales et d'obturer ce trou. D'autres propriétés que la composition obturatrice pour bandage doit posséder sont commentées en détail dans ce qui suit.

Du fait que le butyl-caoutchouc a une faible perméabilité à l'air, une grande résistance au vieillissement et une densité de réticulation facile à influencer, on a déjà tenté d'utiliser le butyl-caoutchouc comme composé de base pour compositions d'obturation de bandages. Une approche illustrée dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 2 756 801, N° 2 765 018 et N° 2 782 829 a consisté à utiliser un butyl-caoutchouc de qualité unique pour former le réseau obturateur et à ajouter des adhésifs, des plastifiants

et d'autres ingrédients plus spécialisés tels que des phénols ou de l'oxyde de fer en vue de réaliser l'équilibre nécessaire de propriétés physiques. Toutefois, des compositions conformes à ces brevets n'ont pas reçu un accueil très favorable, principalement parce que de telles compositions obturatrices n'ont pas réussi à se comporter de manière satisfaisante aux extrêmes de température (par exemple -29 à $+104^{\circ}\text{C}$) auxquels les bandages pneumatiques sont exposés.

Un autre procédé de préparation de compositions obturatrices à base de butyl-caoutchouc pour bandages pneumatiques a utilisé en association des butyl-caoutchoucs de haut et bas poids moléculaire réticulés ensemble pour former un unique réseau élastomérique. Ces compositions obturatrices se sont tout à fait bien comportées dans de larges plages de températures. Toutefois, un butyl-caoutchouc de bas poids moléculaire est moins facile à obtenir dans le commerce que la variété de haut poids moléculaire, et des compositions obturatrices basées en partie sur un butyl-caoutchouc de bas poids moléculaire sont donc moins intéressantes.

L'une des principales difficultés dans la réalisation d'une composition acceptable pour l'obturation de bandages pneumatiques réside dans le fait qu'une seule et même propriété physique d'une telle composition peut dépendre de variables chimiques très diverses. Ainsi, dans une composition obturatrice comprenant généralement un butyl-caoutchouc renforcé vulcanisé et un adhésif, une unique propriété telle que la résistance à la traction dépend de la fraction présente de butyl-caoutchouc, du poids moléculaire et du pourcentage molaire d'insaturation du butyl-caoutchouc, de la quantité utilisée d'agent de réticulation, de la quantité utilisée d'agent de renforcement et, dans une certaine mesure, des adhésifs et des techniques utilisés de vulcanisation et d'application. Dans ces circonstances, il est difficile de préciser des plages uniques pour des variables chimiques individuelles, attendu que les propriétés physiques générales intéressantes dépendent de l'effet combiné de nombreuses variables. Par exemple, on a



trouvé que l'on peut formuler des compositions ayant des propriétés avantageuses de traction dans lesquelles la fraction présente de butyl-caoutchouc se situe dans une plage déterminée. Cependant, il est même possible de reproduire ces propriétés en dehors de cette plage en ajustant la quantité
5 utilisée d'agent de réticulation ainsi que d'autres variables.

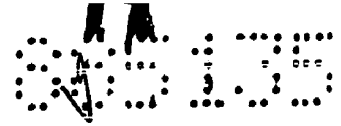
On vient de découvrir qu'il est possible de formuler de très bonnes compositions obturatrices en jouant
10 sur trois propriétés principales de ces compositions. Ces trois propriétés sont la résistance à la traction, l'allongement et la densité de réticulation. La résistance à la traction est l'effort maximal (force par unité de surface) à laquelle un échantillon de la matière d'obturation peut
15 résister avant la rupture. L'allongement mesure l'accroissement relatif de longueur d'un échantillon de matière au point de rupture. La densité de réticulation est une propriété moléculaire qui mesure la concentration des réticulations présentes dans la partie de la composition d'obturation qui a
20 formé par maturation un réseau réticulé tridimensionnel. Cette variable est très commodément mesurée par un essai de gonflement qui détermine la quantité de solvant qu'absorbe le réseau tridimensionnel présent dans un échantillon donné.

Ces trois propriétés - résistance à la traction, allongement et densité de réticulation - sont importantes en
25 raison de leur relation avec les propriétés qu'une composition obturatrice pour bandages doit posséder pour avoir un comportement correct. Si la résistance à la traction d'une composition obturatrice est trop faible, cette
30 composition s'écoule dans les conditions normales de fonctionnement du bandage et elle est également "expulsée" à travers une perforation lorsque l'objet perforant est retiré du bandage, et ne parvient pas à obturer le trou. Une composition obturatrice convenable doit donc être formulée de
35 manière qu'elle ait une résistance à la traction suffisante pour s'opposer à une telle "expulsion".

Si l'allongement d'une composition obturatrice est trop faible, cette composition présente plusieurs

défauts. Lorsqu'un objet tel qu'un clou pénètre dans un bandage dont l'intérieur est revêtu d'une composition obturatrice, cette composition doit de préférence adhérer au clou et former une sorte de mèche qui l'entoure. L'adhérence
5 de la composition obturatrice au clou contribue alors à maintenir une barrière opposée au passage de l'air au niveau de la perforation et a également pour effet que la composition obturatrice est attirée par le clou dans la perforation au moment où le clou est retiré. Si la
10 composition obturatrice a un allongement insuffisant, elle est incapable de s'étirer assez pour former une mèche. La composition obturatrice peut alors "coiffer" le clou, c'est-à-dire qu'une petite portion de la composition entourant la
15 pointe du clou se détache du reste de la composition obturatrice et reste collée au clou près de sa pointe. La formation d'une coiffe a généralement pour résultat une performance médiocre d'obturation du trou formé par le clou. Un faible allongement a aussi pour conséquence que dans le cas
20 d'une perforation importante, la composition obturatrice n'est pas capable de s'écouler en quantité suffisante par-dessus le trou et dans ce dernier pour former un joint étanche lorsque l'objet perforant a été retiré.

La densité de réticulation d'une composition obturatrice polymérique détermine la force avec laquelle
25 ladite composition peut résister à une déformation permanente. Si la composition obturatrice a une trop grande densité de réticulation, elle résiste trop à une déformation permanente, et elle coiffe un objet perforant plutôt que de former une mèche, avec les conséquences exposées ci-dessus.
30 Si la densité de réticulation est trop faible, la force centrifuge a pour effet que la composition obturatrice subit un fluage ou un écoulement aux températures élevées, et il en résulte qu'une quantité insuffisante de composition se trouve sous l'épaulement du bandage. Une trop faible densité de
35 réticulation a aussi pour conséquence une faible résistance à la fatigue de la composition obturatrice. La résistance à la fatigue est une condition importante à laquelle doit satisfaire une composition efficace d'obturation de



bandages, notamment lorsqu'un objet tel qu'un clou pénètre dans un bandage, et lorsque celui-ci est ensuite utilisé pendant une durée considérable sans que le clou ait été retiré. Naturellement, dans le cas normal, un automobiliste n'est pas même conscient de la présence du clou. Le contact périodique entre la portion perforée du bandage et la route a pour effet que le clou subit un mouvement de flexion par va-et-vient à mesure que le bandage tourne. Si l'on suppose que la composition obturatrice a formé une mèche sur le clou, la partie de la composition qui forme la mèche est continuellement étirée et relâchée, processus qui finit par rompre les réticulations et par rendre la composition obturatrice susceptible de se détacher du clou, en détruisant ainsi le joint étanche à l'air.

Des compositions obturatrices conformes à la présente invention comprennent des butyl-caoutchoucs vulcanisés présents seulement sous la forme d'un copolymère de poids moléculaire (moyenne en viscosité) supérieur à 100 000, en association avec des adhésifs convenables, dont la résistance à la traction, l'allongement et la densité de réticulation ont été ajustés de manière qu'elles aient les caractéristiques désirées d'obturation définies ci-dessus. En général, la résistance à la traction, l'allongement et la densité de réticulation peuvent être influencés très facilement par un réglage de la fraction de butyl-caoutchouc dans la composition totale, de la quantité utilisée d'agent de réticulation, de la quantité utilisée d'agent de renforcement, du poids moléculaire et du degré d'insaturation molaire du butyl-caoutchouc et, à un moindre degré, des adhésifs et des procédés de traitement que l'on utilise. On a trouvé que des compositions obturatrices appréciables pour bandages pneumatiques de véhicules sont celles dont la résistance à la traction est supérieure à 210 kPa, dont l'allongement est supérieur à 600 % et dont le taux de gonflement dans le toluène se situe entre 12 et 40. De plus, on a trouvé que des compositions obturatrices ayant des allongements supérieurs à 800 % et des taux de gonflement de 12 à 35 conviennent particulièrement comme compositions

obturatrices pour bandages pneumatiques de véhicules et ces compositions sont particulièrement appréciées. On peut formuler ces compositions obturatrices en ajustant la quantité de butyl-caoutchouc de manière qu'elles

5 représentent environ 13 à 40 % en poids de la composition totale à l'exclusion des agents de réticulation, en utilisant un butyl-caoutchouc ayant un pourcentage molaire d'insaturation d'environ 0,5 à 2,5 et un poids moléculaire d'environ 100 000 à 450 000 et en utilisant une proportion de 0,5 à

10 6 parties, pour 100 parties de caoutchouc, d'un agent quinoïde de réticulation et au moins environ 2 parties, pour 100 parties de caoutchouc, de noir de carbone. On apprécie particulièrement les compositions obturatrices contenant 13 à 20 % de butyl-caoutchouc, 30 à 60 parties, pour 100 parties

15 de caoutchouc, de noir de carbone et 2 à 6 parties, pour 100 parties de caoutchouc, d'un agent quinoïde de réticulation, parce qu'elles donnent facilement des formulations ayant des propriétés comprises dans les plages définies ci-dessus et parce que leur traitement offre des

20 avantages importants, comme décrit dans ce qui suit. On peut également formuler des compositions obturatrices ayant des résistances à la traction, des allongements et des taux de gonflement compris dans les plages définies ci-dessus, en ajustant la quantité de butyl-caoutchouc de manière qu'elle

25 représente environ 13 à 50 % en poids de la composition totale moins les agents de réticulation, en utilisant un butyl-caoutchouc ayant un pourcentage molaire d'insaturation d'environ 0,5 à 2,5 et un poids moléculaire d'environ 100 000 à 450 000 et en utilisant environ 5 à 25 parties, pour

30 100 parties de caoutchouc, d'un agent de réticulation consistant en une résine phénolique bromométhylé et au moins 3 parties, pour 100 parties de caoutchouc, d'oxyde de zinc.

La figure 1 est une représentation en perspective d'une coupe transversale d'un bandage pneumatique de véhicule

35 illustrant une forme de réalisation de l'invention dans laquelle la couche de composition obturatrice est disposée contre la surface interne du bandage, derrière la chape.

La figure 2 est une représentation en perspective semblable à la figure 1, illustrant une seconde forme de réalisation de l'invention dans laquelle la couche obturatrice est située derrière la chape du bandage et entre une pellicule imperméable à l'air d'emploi classique dans un bandage sans chambre à air et la carcasse du bandage.

Le réseau de copolymère qui crée la résistance mécanique et la continuité des compositions obturatrices de la présente invention est formé de butyl-caoutchouc vulcanisé. Le butyl-caoutchouc doit consister en copolymères de 96 à 99,5 % en poids d'isobutylène et de 4 à 0,5 % en poids d'isoprène (butyl IIR) de même que d'autres copolymères caoutchouteux renfermant une proportion dominante (c'est-à-dire plus de 50 % en poids) d'une iso-oléfine ayant 4 à 7 atomes de carbone avec une proportion secondaire en poids d'une dioléfine conjuguée à chaîne ouverte ayant 4 à 8 atomes de carbone. Le copolymère peut être formé de 70 à 99,5 % en poids d'une isomono-oléfine telle que l'isobutylène ou l'éthylméthyléthylène copolymérisée avec 0,5 à 30 % en poids d'une dioléfine conjuguée à chaîne ouverte telle que l'isoprène ; le butadiène-1,3 ; le pipérylène ; le 2,3-diméthylbutadiène-1,3 ; le 1,2-diméthylbutadiène-1,3 (3-méthylpentadiène-1,3) ; le 1,3-diméthylbutadiène-1,3 ; le 1-éthylbutadiène-1,3 (hexadiène-1,3) ; le 1,4-diméthylbutadiène-1,3 (hexadiène-2,4), la copolymérisation étant effectuée selon le procédé usuel de copolymérisation de ces matières monomériques. L'expression "butyl-caoutchouc" utilisée dans le présent mémoire désigne également un butyl-caoutchouc halogéné, dont les variétés chlorobutylique et bromobutylique sont les mieux connues. On considère généralement que l'halogène entre dans la molécule de butyl-caoutchouc par substitution au niveau de la position allylique du motif dioléfinique. Des chlorobutyl-caoutchoucs renferment ordinairement environ 1,0 à 1,5 % en poids de chlore. L'expression "butyl-caoutchouc" couvre également les variétés de butyl-caoutchouc dans lesquelles la fonction diène conjugué a été ajoutée dans la chaîne linéaire au niveau des motifs dioléfiniques. Le brevet des Etats-Unis

d'Amérique N° 3 816 371 décrit des butyl-caoutchoucs à fonction diène conjugué de ce genre.

On peut formuler les compositions obturatrices de la présente invention en utilisant toutes qualités normales de butyl-caoutchouc de haut poids moléculaire. Ces
5 qualités de butyl-caoutchouc ont des poids moléculaires (moyenne en viscosité) de plus de 100 000, notamment compris dans la plage de 300 000 à 450 000. On doit les distinguer des butyl-caoutchoucs de bas poids moléculaire, dont les
10 poids moléculaires (moyenne en viscosité) sont de l'ordre du dixième de ceux des variétés de haut poids moléculaire. Les compositions obturatrices de la présente invention ne contiennent pas de butyl-caoutchoucs de bas poids moléculaire. Des exemples représentatifs de butyl-
15 caoutchoucs de haut poids moléculaire comprennent les produits "Butyl 065", "Butyl 165", "Butyl 268", "Butyl 365", "Butyl 077", "Chlorobutyl 1066" et "Chlorobutyl 1068", qui sont tous des produits de la firme Exxon Oil Company, et les produits "BUCAR 1000 NS", "BUCAR 5000 NS", "BUCAR 5000 S" et
20 "BUCAR 6000 NS", qui sont tous des produits de la firme Cities Service Oil Company. Bien que l'utilisation d'un butyl-caoutchouc dont le poids moléculaire est supérieur à environ 450 000 n'altère pas les qualités obturatrices de la composition, un tel butyl-caoutchouc est relativement
25 difficile à dissoudre et à associer avec d'autres constituants, de même qu'il est difficile à appliquer par une technique de pulvérisation sans l'emploi de l'air. Par conséquent, la plage de poids que l'on apprécie pour le butyl-caoutchouc de haut poids moléculaire va de 100 000 à
30 environ 450 000. En outre, on a trouvé que des butyl-caoutchoucs ayant des poids moléculaires de 300 000 à 450 000 sont particulièrement utiles pour la formulation de compositions obturatrices ayant des propriétés avantageuses de traction et d'allongement, et on les apprécie particulièrement.
35

La réticulation du butyl-caoutchouc peut être effectuée au moyen de l'un quelconque des systèmes bien connus de réticulation tels que ceux qui renferment du soufre

et des composés sulfurés, des composés quinoïdes et des résines phénoliques. Des agents additionnels de réticulation que l'on peut utiliser pour des butyl-caoutchoucs halogénés comprennent des amines et diamines primaires, des diamines secondaires, l'oxyde de zinc en association avec des carbamates d'alkyldithiols tels que le disulfure de tétraméthylthiuram, et des 1,2-1,3-dialkylthiourées. D'autres agents de réticulation que l'on peut utiliser pour des butyl-caoutchoucs renfermant une fonction diène conjugué comprennent des diénophiles polyfonctionnels tels que le diméthacrylate d'éthylène-glycol et le triméthacrylate de triméthylolpropane.

Bien que le butyl-caoutchouc puisse être mûri par un procédé de vulcanisation (soufre et accélérateurs tels que le mercaptobenzothiazole), une telle maturation donne un caoutchouc qui, à la longue, subit une dégradation due à l'oxygène ou aux rayons ultraviolets. Une telle dégradation peut être partiellement évitée par l'utilisation d'antioxydants tels que la diphényl-p-phénylène-diamine, la phényl-bêta-naphtylamine et l'hydroquinone, et des agents anti-ozone tels que la N,N'-di-(2-octyl)-p-phénylènediamine et la N-(1-3-déméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine. Néanmoins, les caractéristiques de la composition obturatrice résultante varient suffisamment au cours du temps pour que l'on préfère des systèmes de réticulation du type quinoïde ou d'une résine phénolique à une vulcanisation, pour des applications à l'obturation de bandages pneumatiques dans lesquelles la composition obturatrice doit être capable de durer pendant des années dans des conditions rigoureuses.

Des maturations quinoïdes sont basées sur une réticulation par l'intermédiaire des groupes nitroso de composés nitroso aromatiques. Dans le système quinoïde de maturation, on apprécie des agents de maturation tels que la dioxime de p-quinone et la dioxime de p,p-dibenzoylquinone. D'autres agents de maturation convenables comprennent la dioxime de dibenzoyl-p-quinone, le p-dinitrosobenzène et le N-méthyl-N,4-dinitroso-anilène, ces deux dernières substances étant, respectivement, fournies sur un support

d'argile sous la marque "Polyac" par la firme E.I. duPont de Nemours and Co. et sous la marque "Elastopar" par la firme Monsanto Chemical Co. Les activateurs de réticulation que l'on peut utiliser dans la composition obturatrice comprennent des peroxydes minéraux, des peroxydes organiques (tels que des peroxydes de diaroyle, des peroxydes de diacyle et des peroxyesters) et des polysulfures. On mentionne à titre d'exemples le peroxyde de plomb, le peroxyde de zinc, le peroxyde de baryum, le peroxyde de cuivre, le peroxyde de potassium, le peroxyde d'argent, le peroxyde de sodium, le peroxyde de calcium ; des peroxyborates, peroxychromates, peroxydniobates, peroxydicarbonates, peroxydiphosphates, peroxydisulfates, peroxygermanates, peroxy-molybdates et peroxy-nitrates métalliques, le peroxyde de magnésium, le peroxyde de pyrophosphate de sodium, etc. ; les peroxydes organiques tels que le peroxyde de lauryle, le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de 2,4-dichlorobenzoyle, le peroxybenzoate de tertio-butyle, le peroxyde de dibenzoyle, le peroxyde de bis-(p-monométhoxybenzoyle), le peroxyde de p-monométhoxybenzoyle, le peroxyde de bis-(p-nitrobenzoyle) et le peroxyde de phénacétyle ; les polysulfures métalliques tels que le polysulfure de calcium, le polysulfure de sodium, le polysulfure de potassium, le polysulfure de baryum, etc., certains composés organiques sulfurés du type décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 2 619 481 et les polysulfures organiques qui répondent à la formule générale $R-(S)_x-R$ dans laquelle R est un groupe hydrocarboné et x a une valeur de 2 à 4. L'agent de réticulation proprement dit est considéré comme étant le produit d'oxydation de la dioxime de quinone, c'est-à-dire le p-dinitrosobenzène.

Le système agent quinoïde de maturation/activateur de réticulation qui a donné le temps de gélification le plus court est le système dioxime de p-quinone/peroxyde de benzoyle. La concentration en dioxime de p-quinone se situe de préférence dans la plage de 0,5 à 6 parties pour 100 parties de caoutchouc. La concentration préférée de peroxyde de benzoyle va de 1,5 à 18 parties pour 100 parties de caoutchouc. On peut éventuellement utiliser des

accélérateurs. Par exemple, du naphtéate de cobalt peut être utilisé en association avec le peroxybenzoate de tertio-butyle, et du chloranile (c'est-à-dire la 2,3,5,6-tétrachloro-1,4-benzoquinone) peut être utilisé en association avec le peroxybenzoate de tertio-butyle ou le peroxyde de benzoyle.

Les résines phénoliques qui peuvent être utilisées comme agents de maturation conformément à l'invention comprennent des résines phénoliques alkylées halogénométhylées, des résines phénol-formaldéhyde hydroxyméthylées et des composés apparentés. Les résines phénoliques alkyliques bromométhylées produites sous les marques déposées "CRJ-328" et "SP-1056" par la firme Schenectady Chemicals, Inc. sont avantageuses. La concentration préférée en résines phénoliques va de 5 à 25 parties pour 100 parties de caoutchouc. Ces résines ne nécessitent pas l'utilisation d'activateurs.

Les compositions de la présente invention renferment un ou plusieurs agents adhésifs qui leur permettent d'adhérer au bandage pneumatique et à un objet perforant et de se cicatriser sur une perforation après que l'objet perforant a été retiré. On peut généralement utiliser tout adhésif compatible avec une composition de butyl-caoutchouc. De tels agents comprennent des polybutènes, des polyprènes, des huiles paraffiniques, la vaseline, des phtalates et un certain nombre de résines comprenant des polyterpènes, des résines terpène-phénoliques, des résines phénoliques protégées, les produits de modification de la colophane et des esters de colophane, et des résines hydrocarbonées. Des adhésifs appréciés sont des polyisobutylènes et des résines hydrocarbonées, notamment leurs mélanges.

Les compositions obturatrices de la présente invention peuvent renfermer une ou plusieurs variétés d'agents de renforcement ou de charges. Dans le cas de compositions mûries par un système quinoïde de maturation, l'un des agents de renforcement peut consister en carbone finement divisé. Le carbone, par exemple sous la forme de noir, crée des sites réactionnels pour le processus de

maturation quinoïde, et il doit constituer au moins deux parties en poids de la composition obturatrice pour 100 parties de butyl-caoutchouc. Des concentrations appréciables de noir de carbone vont de 30 à 60 % pour 100 parties de caoutchouc. La substance constituant le reste de l'agent de renforcement peut constituer en noir de carbone ou en toute substance convenable choisie en tenant compte de la couleur désirée de la composition obturatrice. Pour des compositions mûries par un agent de maturation du type résine phénolique, l'un des agents de renforcement doit consister en au moins 3 parties d'oxyde de zinc, pour 100 parties de caoutchouc. La concentration préférée en oxyde de zinc va de 5 à 30 parties pour 100 parties de caoutchouc. Du noir de carbone peut aussi être utilisé avec des compositions mûries au moyen de résines phénoliques, mais sa présence n'est pas indispensable. D'autres exemples bien connus d'agents de renforcement et de charges pour des butyl-caoutchoucs comprennent l'hydrate d'aluminium, le lithopone, le carbonate de calcium, des argiles, des silices hydratées, des silicates de calcium, des silico-aluminates, l'oxyde de magnésium et le carbonate de magnésium.

Pour contribuer à maintenir une stabilité thermique et un pouvoir collant suffisants aux températures élevées, les compositions obturatrices de la présente invention peuvent renfermer un copolymère séquencé thermoplastique ou élastomérique partiellement hydrogéné en proportion allant jusqu'à environ 10 % en poids de la composition, ce copolymère séquencé ayant la configuration générale $A-(B-A)_{1-5}$ selon laquelle avant l'hydrogénation, chaque variable A est la séquence d'un polymère arène monovinyle et chaque variable B est la séquence d'un polymère diénique conjugué. Des exemples représentatifs de monomères de A comprennent le styrène, l'alpha-méthylstyrène et des styrènes alkylés sur le noyau. Des exemples représentatifs de monomères de B comprennent le butadiène et l'isoprène. Les séquences A constituent les groupes terminaux et forment normalement à peu près le tiers du copolymère en poids, et les séquences B constituent les groupes médians et

forment le reste du copolymère. Le copolymère est partiellement hydrogéné, si bien que les segments des séquences diéniques conjuguées sont à peu près totalement saturés. Les segments des séquences polymériques d'arènes monovinylques ne sont pas notablement saturés. Une telle hydrogénation accentue l'intérêt du copolymère séquencé en tant que constituant résistant à l'oxydation et à la dégradation à haute température de la composition obturatrice. Le poids moléculaire moyen du copolymère se situe dans une plage d'environ 60 000 à 400 000. Des copolymères séquencés de ce type sont décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 595 942.

Les compositions obturatrices de la présente invention sont les compositions formées des composants chimiques décrits ci-dessus, dont la résistance à la traction, l'allongement et la densité de réticulation ont été influencés de manière à créer les propriétés optimales pour des compositions d'obturation de bandages pneumatiques. La résistance à la traction est l'effort par unité de surface auquel un échantillon de la composition obturatrice peut résister avant la rupture. Aux fins du présent mémoire, on détermine la résistance à la traction en faisant tout d'abord mûrir un échantillon de la composition obturatrice en une feuille mince pendant 24 heures à la température ambiante, puis à 66°C pendant encore 24 heures et à 88°C pendant 4 heures. Des éprouvettes en forme d'haltère de la composition obturatrice sont ensuite découpées au moyen d'une matrice ASTM "D" et les dimensions de l'éprouvette en forme d'haltère sont déterminées. L'éprouvette est ensuite placée dans un appareil classique d'essai de traction "Dillon" comportant des mors qui la saisissent dans ses portions d'extrémité les plus larges, et l'éprouvette est étirée à une vitesse de la pièce mobile de 25,4 cm/min jusqu'à la rupture. La résistance à la traction est la force à la rupture divisée par l'aire initiale de section transversale de la portion étroite de l'éprouvette.

Aux fins du présent mémoire, l'allongement est déterminé par une méthode identique à celle que l'on utilise

pour la résistance à la traction. L'allongement, exprimé par un pourcentage, se calcule en retranchant la longueur initiale de l'éprouvette de sa longueur au moment de la rupture, en multipliant la différence par 100, en divisant le
5 résultat par la longueur initiale puis, le cas échéant, en multipliant le résultat obtenu par un facteur de correction qui tient compte de toute matière qui peut avoir été tirée en dehors des mors saisissant chaque extrémité de l'éprouvette. Les longueurs initiale et finale de rupture sont déterminées
10 par mesure des distances entre les mors. Ainsi, l'éprouvette soumise à l'allongement comprend non seulement la portion centrale étroite, mais aussi une partie des extrémités élargies.

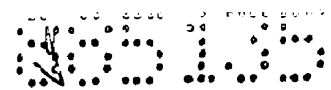
On peut mesurer la densité de réticulation en
15 soumettant un échantillon de la composition obturatrice à un essai de gonflement, en utilisant le toluène comme solvant. Comme cela est connu de l'homme de l'art, un essai de gonflement constitue une mesure relative fiable et reproductible de la densité de réticulation. L'essai de
20 gonflement mesure la quantité de solvant absorbée par une quantité donnée de caoutchouc réticulé, et les résultats de cet essai sont exprimés par le rapport de gonflement du poids de solvant absorbé au poids de caoutchouc réticulé. Le réseau élastomérique est d'autant moins libre d'augmenter de volume
25 par absorption de solvant et le rapport de gonflement est d'autant plus petit que la densité de réticulation d'un échantillon donné de caoutchouc est plus grande. Pour la mise en oeuvre de l'essai en question, on pèse un échantillon de composition obturatrice sèche (sans solvant), on immerge
30 l'échantillon dans du toluène pendant 60 à 72 heures, on retire l'échantillon humide et on le pèse, puis on le sèche à 149°C pendant 30 minutes et on le pèse à nouveau. Le poids de solvant absorbé est le poids humide moins le poids sec final. L'immersion de l'échantillon dans du toluène élimine les
35 ingrédients qui n'ont pas été incorporés au réseau du polymère insoluble dans le toluène, et l'échantillon après immersion et séchage renferme donc essentiellement le caoutchouc réticulé et le noir de carbone ou d'autres charges

éventuellement présentes. Au cas où la composition obturatrice renferme un adhésif tel que du polyisobutylène portant des groupes terminaux fonctionnels, une portion de l'adhésif reste aussi incorporée au réseau sous la forme de chaînes latérales. La quantité présente d'insolubles dans le toluène peut être calculée d'après le poids initial de l'échantillon avant l'immersion, plus sa composition connue, et ces chiffres peuvent être soustraits du poids sec après l'immersion, ce qui donne ainsi le poids de caoutchouc réticulé.

Les essais décrits ci-dessus peuvent être conduits aisément par l'homme de l'art, et leurs résultats peuvent être utilisés comme guide pour la formulation de la composition obturatrice de la présente invention. Comme on l'a déjà indiqué, la résistance à la traction de la composition obturatrice doit être suffisamment grande pour que cette composition ne soit pas "expulsée" dans une perforation ordinaire, dans la plage des pressions de gonflement des bandages pneumatiques que l'on rencontre normalement. On a trouvé, à titre de guide fiable, que la composition obturatrice ne doit pas s'extruder de plus de 12,7 mm par un trou de 5,16 mm de diamètre sous pression manométrique de 224 kPa. L'allongement doit être suffisamment grand pour que la composition obturatrice puisse adhérer à un objet perforant sans coiffer cet objet et pour qu'elle puisse s'écouler par-dessus une perforation et à l'intérieur après que l'objet perforant a été retiré. La densité de réticulation doit être suffisamment grande pour que la composition obturatrice ne s'écoule pas à des températures élevées (par exemple jusqu'à 104°C) ou ne se fatigue pas lorsqu'un objet perforant est laissé dans le bandage pneumatique pendant son utilisation. Toutefois, la densité de réticulation ne doit pas être assez élevée pour provoquer la formation d'une coiffe de composition obturatrice lorsqu'un objet perforant pénètre dans le bandage. A titre de guide fiable en ce qui concerne l'appréciation d'un allongement suffisamment grand et d'une densité suffisamment faible, on a adopté un taux admissible d'au moins 80 % dans l'essai de perforation statique décrit dans l'exemple 1 ci-après.

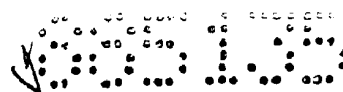
La Demanderesse a découvert que des compositions appréciées d'obturation de bandages sont celles dont la résistance à la traction est au moins égale à environ 210 kPa, l'allongement est supérieur à environ 600 % et les rapports de gonflement se situent entre environ 12 et 40. Dans les limites de ces plages, on a constaté que des compositions de la présente invention sont douées de bonnes propriétés d'obturation des bandages, tant lorsque l'objet perforant reste dans le bandage que lorsque il en est retiré, dans toute la plage de températures à laquelle des compositions obturatrices pour bandages sont normalement soumises. En outre, des compositions obturatrices de la présente invention dont les allongements sont supérieurs à 800 % et dont les rapports de gonflement se situent dans la plage de 12 à 35 se sont montrées particulièrement avantageuses à utiliser comme compositions d'obturation pour bandages de véhicules, et on les apprécie particulièrement.

Des compositions d'obturation ayant des résistances à la traction, des allongements et des rapports de gonflement compris dans ces plages peuvent être formulées par incorporation aux compositions de la présente invention de 13 à 40 % en poids de butyl-caoutchouc ayant un poids moléculaire supérieur à environ 100 000 et une insaturation molaire d'environ 0,5 à 2,5 % et en utilisant au moins 2 parties, pour 100 parties de caoutchouc, de noir de carbone et environ 0,5 à 6 parties, pour 100 parties de caoutchouc, d'un agent quinoïde de réticulation. Le reste de ces compositions est formé d'adhésifs, de copolymères séquencés, de charges, de pigments et d'autres ingrédients similaires convenables. On a trouvé que des compositions contenant 13 à 20 % de butyl-caoutchouc ont de courtes durées de gélification et peuvent être aisément appliquées par la technique de pulvérisation, et on les apprécie donc particulièrement. Des compositions d'obturation, dont les résistances à la traction, les allongements et les rapports de gonflement ont les valeurs données ci-dessus, peuvent aussi être formulées avec 13 à 50 % en poids de butyl-caoutchouc de poids moléculaire supérieur à environ 100 000



et dont l'insaturation molaire se situe entre environ 0,5 et 2,5 %, 5 à 25 parties, pour 100 parties de caoutchouc, d'une résine phénolique de maturation, au moins 3 parties, pour 100 parties de caoutchouc, d'oxyde de zinc, le reste de la composition comprenant des adhésifs et d'autres agents modificateurs. Les compositions d'obturation de la présente invention peuvent être appliquées de diverses façons. On peut les formuler en compositions pulvérisables qui mûrissent in situ, par exemple sur la surface intérieure d'un bandage, ou comme compositions qui sont d'abord mûries en forme de feuille et appliquées ensuite. On peut encore les appliquer par extrusion ou à la brosse sur un substrat. On peut utiliser un solvant dans la préparation de la composition obturatrice. Des solvants convenables comprennent l'hexane, le toluène, l'heptane, un naphta, la cyclohexanone, le trichloréthylène, le cyclohexane, le chlorure de méthylène, le chlorobenzène, le dichloréthylène, le 1,1,1-trichloréthane et le tétrahydrofuranne, de même que leurs mélanges.

Chaque procédé particulier d'application d'une composition obturatrice tend à exercer des contraintes sur la composition de l'agent obturateur proprement dit. Ainsi, par exemple, si l'agent d'obturation doit être solvatoé ou pulvérisé directement sur un bandage, il est désirable de maintenir la quantité de solvant utilisée à une valeur minimale (par exemple 35 % ou moins) de manière à simplifier les opérations de récupération du solvant et à réduire la durée de traitement. Toutefois, pour des taux de solvant de 35 % ou moins, on a constaté que des compositions conformes à la présente invention renfermant plus d'environ 20 % en poids de butyl-caoutchouc ne peuvent pas être pulvérisées efficacement par une simple buse à poste fixe, par une technique n'utilisant pas l'air. Dans de telles applications de pulvérisation, on attribue donc la préférence à des compositions contenant au plus 20 % de butyl-caoutchouc. Des compositions contenant plus de 20 % de butyl-caoutchouc peuvent être appliquées par pulvérisation au moyen d'une buse qui exécute un mouvement de va-et-vient transversalement à la chape du bandage.



La durée de maturation constitue une seconde contrainte de traitement agissant sur des compositions obturatrices de la présente invention. La durée nécessaire pour qu'une composition douée d'obturation mûrisse affecte généralement le rendement, quel que soit le procédé utilisé d'application. On a constaté que des compositions obturatrices conformes à la présente invention qui sont formulées avec moins d'environ 2,0 parties, pour 100 parties de caoutchouc, d'un agent quinoïde de réticulation ont des temps de gélification de longueur inacceptable pour de nombreuses applications. Des compositions obturatrices mûries avec plus d'environ 2,0 parties, pour 100 parties de caoutchouc, d'agent quinoïde de réticulation sont donc préférables. Naturellement, ces compositions doivent aussi avoir des valeurs de résistance à la traction, d'allongement et de densité de réticulation qui correspondent aux limites données ci-dessus. Du fait qu'on a constaté de manière générale que des compositions obturatrices quinoïdes mûries renfermant plus d'environ 20 % de butyl-caoutchouc n'avaient pas des allongements satisfaisants sauf si l'on utilisait moins d'environ 2,0 parties, pour 100 parties de caoutchouc, d'agent de réticulation, l'effet pratique est que les obturateurs quinoïdes mûris que l'on préfère comprennent ceux qui ne renferment pas plus d'environ 20 % en poids de butyl-caoutchouc.

Du fait que les compositions obturatrices décrites dans le présent mémoire ont la faculté remarquable de résister à l'oxydation et de rester stables et efficaces dans une large plage de températures, elles ont de nombreuses applications, par exemple comme compositions de calfeutrage et comme compositions étanches pour couvertures, en plus de leur utilité comme compositions obturatrices pour bandages. Du fait que l'environnement qu'une composition obturatrice pour bandages pneumatiques doit subir est le plus sévère, les exemples suivants concernent une composition obturatrice destinée à un tel environnement, à titre d'illustration. Il y a lieu de remarquer que l'on peut faire varier les proportions des ingrédients essentiels dans les plages

indiquées ci-dessus et que d'autres ingrédients de formulation peuvent être remplacés et/ou renforcés par d'autres matières pouvant convenir à un tel environnement.

En ce qui concerne en particulier la réalisation
5 comme composition obturatrice pour bandages de véhicules, comme représenté sur la figure 1, un bandage 10 comprend traditionnellement une chape 12, une carcasse 14 et des flancs 16. Dans des bandages sans chambre à air, il est généralement désirable de prévoir une couche d'arrêt ou
10 garniture 18 qui est imperméable à l'air. La garniture 18 imperméable à l'air couvre normalement toute la surface interne du bandage 10 de l'une à l'autre des portions 20 et 22 en contact avec la jante. Dans la forme de réalisation de la présente invention illustrée sur la figure 1, une couche
15 obturatrice 24 est placée à l'intérieur du bandage 10 contre la couche 18 arrêtant l'air. La couche obturatrice 24 est disposée de manière qu'elle s'applique principalement derrière la chape 12 du bandage 10, de manière que cette couche serve principalement à obturer des perforations
20 apparaissant dans la chape du bandage.

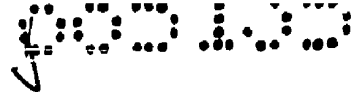
La figure 2 illustre une autre forme de réalisation de la présente invention dans laquelle un bandage 10 de véhicule présente des parties semblables à celles qui sont illustrées sur la figure 1, et qui sont identifiées par
25 les mêmes numéros de référence. Toutefois, dans cette forme de réalisation particulière, la couche obturatrice 24 est disposée entre la carcasse 14 du bandage 10 et la couche d'arrêt 18 imperméable à l'air. La forme de réalisation du bandage d'un véhicule illustrée sur la figure 1 existe
30 normalement lorsque la couche obturatrice 24 est appliquée après que le bandage 10 a été mis en forme et mûri. La forme de réalisation du bandage de véhicule illustrée sur la figure 2 existe lorsque la couche obturatrice 24 est incorporée au bandage 10, quand ce dernier est lui-même en cours de mise en
35 forme et de maturation. La couche obturatrice peut être formée et mûrie en même temps que la fabrication du bandage de véhicule, de manière à réaliser des économies de production, attendu que la couche obturatrice de l'invention

peut être mûrie à des températures de l'ordre de 177°C utilisées dans la maturation d'autres composants en caoutchouc du bandage. En procédant de la sorte, il est possible de situer la couche obturatrice dans l'une ou l'autre des positions reproduites sur les figures 1 et 2, tandis que si cette couche est appliquée après la fabrication du bandage, il suffit de la disposer à l'intérieur de la barrière imperméable à l'air de la manière indiquée sur la figure 1. Enfin, il y a lieu de remarquer que si la couche 24 est destinée à recouvrir toute la surface intérieure du bandage, la couche 18 arrêtant l'air peut être totalement éliminée de la structure du bandage du véhicule.

Les compositions obturatrices utilisées dans les exemples suivants ont été préparées par mise en présence des ingrédients énumérés sur le tableau I dans les proportions indiquées, toutes ces proportions étant exprimées en poids sur base sèche.

TABLEAU I

Ingrédient								
	A	B	C	D	E	F	G	H
"Butyl 165" ¹	15	-	-	20	-	35	-	40
"Butyl 365" ²	-	13	20	-	10	-	-	-
"Butyl 065" ³	-	-	-	-	-	-	40	-
"Vistanex" ⁴	10	9,78	8,98	10	10	-	-	-
"H-100" ⁵	-	19,55	17,97	-	20	-	-	-
"H-300" ⁶	23	-	-	15	-	22	20	50
"H-1900" ⁷	40	43	35,05	40	40	32	29	-
"Piccotac" ⁸	5	4,89	4,49	5	5	-	-	-
Oxyde de zinc	-	-	-	-	-	10	10	10
Noir de carbone ⁹	7	4,89	8,98	10	10	1	1	-
Copolymère séquencé ¹⁰	-	4,89	4,49	-	5	-	-	-
Dioxime de para-quinone ¹¹	3,0	3,0	2,47	3,0	3,0	0,5	1,0	-
Peroxyde de benzoyle ¹¹	11,0	9,0	7,41	9,0	9,0	1,5	3,0	-
"CJR-328" ^{11,12}	-	-	-	-	-	-	-	15



(Tableau I Suite)

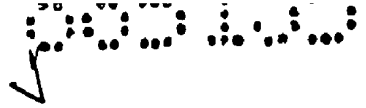
5	1	Butyl-caoutchouc ayant une moyenne en viscosité du poids moléculaire de 350 000 et un pourcentage molaire d'insaturation (motifs d'isoprène/100 motifs monomériques) de 1,2, vendu par la firme Exxon Oil Company sous la marque déposée "Butyl 165".
10	2	Butyl-caoutchouc ayant une moyenne en viscosité du poids moléculaire de 350 000 et un pourcentage molaire d'insaturation de 2,0, vendu par la firme Exxon Oil Company sous la marque déposée "Butyl 365".
15	3	Butyl-caoutchouc ayant une moyenne en viscosité du poids moléculaire de 350 000 et un pourcentage molaire d'insaturation de 0,8, vendu par la firme Exxon Oil Company sous la marque déposée "Butyl 065".
20	4	Polyisobutylène ayant une moyenne en viscosité du poids moléculaire de 55 000, vendu par la firme Exxon Oil Company sous la marque déposée "Vistanex LM-MS".
25	5	Polybutène ayant un poids moléculaire moyen de 920, vendu par la firme AMOCO sous la marque déposée "H-100".
30	6	Polybutène ayant un poids moléculaire moyen de 1290, vendu par la firme AMOCO sous la marque déposée "H-300".
35	7	Polybutène ayant un poids moléculaire moyen de 2300, vendu par la firme AMOCO sous la marque déposée "H-1900".

- 8 Résine hydrocarbonée ayant un point de ramollissement de 97°C, vendu par la firme Hercules, Inc. sous la marque déposée "Piccotac B".
- 5
- 9 Noir au four ayant une surface spécifique de 235 m²/g, un diamètre des particules ayant une moyenne arithmétique de 17 nanomètres et un pH de 6,0 à 9,0, vendu par la firme Cities Service Oil Company sous la marque déposée "Raven-2000".
- 10
- 10 Copolymère séquencé de configuration A-(B-A)₁₋₅ dans laquelle A représente une séquence de polystyrène et B représente une séquence de polyisoprène hydrogéné, l'isoprène représentant environ les deux tiers en poids du composé et le poids moléculaire moyen ayant une valeur de 70 000 à 150 000. Ce composé est vendu par la firme Shell Oil Company sous la marque déposée "Kraton G-6500".
- 15
- 20
- 11 Parties pour 100 parties de butyl-caoutchouc.
- 12 Dibromométhyl-octylphénol dont le poids moléculaire a une moyenne en nombre de 500 et dont la teneur en brome est égale à 28-31 %, vendu par la firme Schenectady Chemicals, Inc. sous la marque déposée "CJR-328".
- 25

30 EXEMPLE 1

On prépare une composition obturatrice pour bandages pneumatiques conformément à la formule de la composition A ci-dessus. Le butyl-caoutchouc, les produits "Vistanex" et "Piccotac" sont dissous et mélangés dans de l'hexane de manière que le mélange contienne environ 50 % en poids de matières solides. Le noir de carbone et les polybutènes sont ajoutés ensuite au mélange préalablement dissous. La dioxime de p-quinone est ensuite incorporée à de

35



la cyclohexanone jusqu'à un degré de dilution d'environ 40 % en poids de matières solides, ajoutée au mélange et dispersée dans ce dernier pour former un premier composant renfermant environ 73 % en poids de matières solides. On a trouvé que ce

5 composant a une durée de conservation de plus de six mois.

Pour une analyse au laboratoire, on a préparé un second composant en dissolvant le peroxyde de benzoyle dans du toluène à un degré de dilution d'environ 3 % de matières solides. Les premier et second composants ont ensuite été

10 rassemblés, versés dans des moules, puis mûris pendant 24 heures à la température ambiante, puis pendant 24 heures à 66°C et 4 heures à 88°C. Des éprouvettes de la composition obturatrice ont ensuite été soumises à des essais en vue de déterminer la résistance à la traction, l'allongement et le

15 rapport de gonflement. On a trouvé que les valeurs de résistance à la traction de cette composition obturatrice se situent dans la plage de 245-315 kPa, que les allongements se situent dans la plage de 967 à 998 % et que les rapports de gonflement sont compris dans la plage de 17,9 à 18,5.

Des bandages radiaux à frette d'acier de type nouveau "JR-78-15" ont été utilisés pour l'épreuve sur bandage de la composition obturatrice. Les bandages ont tout d'abord été nettoyés par brossage des surfaces intérieures à l'aide d'une brosse en fil métallique et d'une solution de

25 savon. Les surfaces ont ensuite été rincées et séchées. On a préparé un premier composant comme défini ci-dessus, puis un second par dissolution du peroxyde de benzoyle dans du chlorure de méthylène de manière que la solution résultante contienne environ 16 % de matières solides. Le premier

30 composant a ensuite été chauffé à 127°C, mis en présence du second composant pour former un mélange contenant environ 66 % de matières solides, et le mélange a été appliqué par pulvérisation sous pression manométrique d'environ 3,5 MPa sur la surface intérieure d'un bandage en rotation. La

35 température des premier et second composants après le mélange était égale à environ 99°C. On a appliqué par pulvérisation sur chaque bandage 1200 g de composition obturatrice, sur base exempte de solvant, la couche résultante de composition



obturatrice ayant une épaisseur de 5,08 à 6,35 mm sous la portion centrale de la chape et une épaisseur de 3,81 mm au niveau de l'épaulement du bandage. Après l'application par pulvérisation, on a fait tourner continuellement les bandages pendant environ 10 minutes jusqu'à ce que la composition d'obturation ait suffisamment mûri pour résister au fluage. Les bandages ont ensuite été déchargés de l'appareil applicateur et maintenus pendant 30 minutes dans un four à 60-66°C.

10 Les bandages revêtus ont été soumis à une série d'essais en vue d'évaluer l'efficacité "en place" de la composition obturatrice. Ces essais comprennent un essai d'expulsion, un essai de perforation statique et un essai dynamométrique. On a conduit l'essai d'expulsion en perforant
15 six trous dans le bandage (deux trous de 3,56 mm de diamètre, deux trous de 4,75 mm de diamètre et deux trous de 5,16 mm de diamètre) et en bouchant les trous avec de l'argile à modeler avant l'application de la composition obturatrice. Après l'application, les bouchons ont été retirés de l'extérieur et
20 le bandage a été gonflé sous pression manométrique de 224 kPa à la température ambiante, de 294 kPa à 82°C et de 322 kPa à 104°C. La composition obturatrice a été considérée comme acceptable si elle s'extrudait par l'un quelconque des trous sur une longueur inférieure à environ 12,7 mm, et si aucune
25 fuite d'air à travers le bandage n'était décelée.

L'essai de perforation statique a été conduit à trois températures différentes : -29°C, +21°C et +82°C. A chaque température, on a inséré un clou de 2,92 mm de diamètre et un clou de 4,57 mm de diamètre dans chaque
30 rainure extérieure et dans deux des rainures centrales de la chape. Chaque clou a été écarté de 45° dans deux directions opposées pendant 1 minute, les clous ont été retirés et le bandage a été gonflé sous pression manométrique de 224 kPa et soumis à l'essai de détection des fuites. Les mêmes modes
35 opératoires ont ensuite été suivis, excepté que le bandage a été gonflé avant la perforation. Les fuites d'air apparaissant à tout moment au cours de cette méthode d'essai ont été notées.

L'essai dynamométrique est peut-être l'essai le plus complet de performance d'une composition obturatrice pour bandage, parce qu'il simule les conditions réelles de conduite. Cet essai a été effectué sur un dynamomètre

5 comprenant un bras pivotant, pourvu d'organes permettant le montage en rotation d'un bandage, d'organes mobiles de contact se disposant sous le bandage pour venir en contact avec sa chape et pour le faire tourner, et des organes forçant le pivot à s'abaisser de manière que le bandage soit

10 pressé avec une force prédéterminée contre les organes de contact. Les essais ont été conduits à des charges équivalant à 100 % des charges nominales des bandages. Après que les bandages ont été revêtus de composition obturatrice comme décrit ci-dessus et montés dans le dynamomètre, ils ont été

15 gonflés sous pression de 168 kPa et mis en condition pendant 2 heures à une vitesse de rotation équivalant à 88,5 km/h. La pression a ensuite été ajustée à 210 kPa et huit clous ont été introduits comme dans l'essai de perforation statique, à la différence qu'on a utilisé des clous de diamètre égal à

20 3,68 mm au lieu de clous de 4,57 mm. On a fait tourner à nouveau le bandage à 88,5 km/h sur une distance de 16 093 km ou jusqu'à ce que la pression se soit abaissée au-dessous de 140 kPa, et à ce stade, on a déterminé quel était le clou responsable, on a retiré ce clou et effectué éventuellement

25 une réparation, puis on a repris l'essai après avoir réglé à nouveau la pression à 210 kPa.

Dans l'essai d'expulsion ci-dessous, une quantité insignifiante de composition obturatrice a été extrudée au niveau des trous aux températures ambiantes, une

30 longueur moyenne de 3,175 mm a été extrudée à 82°C et une longueur moyenne de 6,35 mm a été extrudée à 104°C. En aucun cas le bandage n'a perdu une quantité mesurable d'air. Les résultats de ces essais ont été corrects et ils indiquent que la composition obturatrice A possède une résistance mécanique

35 qui permet de l'utiliser de façon satisfaisante comme composition obturatrice pour bandages pneumatiques de véhicules.

Dans l'essai de perforation statique, la composition a permis d'obturer en moyenne 89 % des trous présentant une fuite notable d'air. Le tableau II reproduit les résultats obtenus :

5

TABLEAU II

		Température		
		-29°C	21°C	82°C
10	Diamètre du clou	93 %	97 %	93 %
	<u>2,92 mm</u>	93 %	97 %	93 %
	<u>4,57 mm</u>	83 %	90 %	77 %

Ces résultats illustrent la bonne performance d'obturation des perforations et démontrent que la composition obturatrice est douée d'un allongement suffisant et d'une densité de réticulation suffisamment faible pour qu'elle puisse adhérer à un objet perforant même lorsque cet objet est fléchi alternativement selon un arc de 90°.

Dans l'essai dynamométrique, la distance moyenne parcourue avant la fuite en présence d'un clou de 3,68 mm a été de 6598 km et la distance moyenne pour un clou de 2,92 mm a été de 13 679 km. Ces distances constituent une fraction appréciable de la durée de vie d'un pneumatique moyen. En outre, l'essai dynamométrique tel qu'il est conduit dans le présent mémoire représente des conditions qui sont plus sévères que celles que l'on rencontre en moyenne lors de la conduite, attendu que l'essai a été effectué à 100 % de la charge nominale des bandages. Ces kilométrages moyens représentent par conséquent une excellente performance d'ensemble des compositions obturatrices.

EXEMPLE 2

Des éprouvettes de laboratoire de la composition A ont été formulées comme dans l'exemple 1, à la différence qu'on a utilisé 4,5 parties, pour 100 parties de caoutchouc, de dioxime de p-quinone et 16,5 parties, pour 100 parties de caoutchouc, de peroxyde de benzoyle. La composition obturatrice résultante avait une résistance à la traction de 259 kPa, un allongement de 804 % et un rapport de gonflement de 16,2. Comme on s'y attend, le fait d'accroître

B0815

la quantité d'agent de réticulation élève la densité de réticulation (réduction du rapport de gonflement), mais abaisse également l'allongement vers la limite inférieure de la plage préférée.

5 EXEMPLE 3

On prépare des compositions obturatrices pour bandages pneumatiques de la manière indiquée dans l'exemple 1 pour des essais au laboratoire et pour des essais sur bandage conformément à la formule de la composition B ci-dessus. On remplace l'hexane par du toluène pour faciliter la dissolution du copolymère séquencé. La résistance à la traction, l'allongement et le rapport de gonflement ont, respectivement, des valeurs de 238 kPa, 987 % et 17,83. Dans l'essai d'expulsion, la longueur d'extrusion à 82°C est de 12,7 mm, tandis qu'une fuite apparaît à 104°C. Ces résultats indiquent que la résistance à la traction de la composition obturatrice est proche de sa valeur inférieure préférée. Dans l'essai de perforation statique, un nombre moyen de 98 % des perforations est obturé avec succès, ce qui indique que la composition obturatrice a un bon allongement et une bonne densité de réticulation qui n'est pas trop élevée. Dans l'essai dynamométrique, le kilométrage moyen pour des clous de 3,68 mm et de 2,92 mm est, respectivement, égal à 5150 et 9656 km.

25 EXEMPLE 4

Des éprouvettes d'essai en laboratoire de la composition B ont été formulées comme dans l'exemple 3, à la différence qu'on a utilisé, pour 100 parties de caoutchouc, 5,0 parties de dioxime de p-quinone et 15,0 parties de peroxyde de benzoyle. La résistance à la traction, l'allongement et le rapport de gonflement ont été trouvés égaux, respectivement, à 189 kPa, 627 % et 13,89. Comme dans l'exemple 2, l'élévation de la quantité d'agent de réticulation fait croître la densité de réticulation, mais la résistance à la traction et l'allongement s'écartent simultanément de leurs plages préférées. La faible résistance à la traction de la composition B est généralement due à la quantité relativement faible de butyl-caoutchouc présente

005135

(13 %). Les exemples 3 et 4 indiquent qu'au-dessous de cette proportion de butyl-caoutchouc, il est difficile de compenser la faible teneur en caoutchouc par l'accroissement de la densité de réticulation tout en maintenant la résistance à la traction et l'allongement dans les plages préférées.

EXEMPLE 5

On prépare une composition obturatrice pour bandage, destinée à l'analyse au laboratoire, en suivant le mode opératoire de l'exemple 3 et en utilisant la formule de la composition C ci-dessus. La résistance à la traction, l'allongement et le rapport de gonflement sont, respectivement, égaux à 497 kPa, 538 % et 12,71. Ces résultats indiquent que la composition obturatrice est trop inflexible pour permettre la performance optimale sur un bandage pneumatique de véhicule, bien qu'elle ait un comportement satisfaisant dans d'autres environnements moins sévères. Les résultats indiquent également que pour une proportion de butyl-caoutchouc de 20 %, lorsqu'on utilise un système quinoïde de maturation, un degré appréciable de réglage d'autres facteurs s'impose pour faire entrer les propriétés de la composition obturatrice dans leurs plages préférées.

EXEMPLE 6

On prépare des compositions obturatrices pour bandages en suivant le mode opératoire de l'exemple 1 tant pour des essais de laboratoire que pour des essais sur bandage, conformément à la formule de la composition D ci-dessus. La résistance à la traction, l'allongement et le rapport de gonflement ont, respectivement, des valeurs de 469 kPa, 670 % et 11,86. L'allongement s'est amélioré comparativement à l'exemple 5, mais il est encore à l'extérieur de la plage préférée. Un essai de perforation statique a été conduit sur cette composition ; les résultats sont reproduits sur le tableau III, le nombre de perforations obturées avec succès ayant une valeur moyenne de 64 %.

TABLEAU III

		Température		
		-29°C	21°C	82°C
5	<u>2,92 mm</u>	53 %	60 %	87 %
	Diamètre du clou			
	<u>4,57 mm</u>	60 %	40 %	87 %

10 Comme on peut s'y attendre d'après l'essai d'allongement, la composition obture les perforations avec le minimum de difficulté aux températures élevées.

EXEMPLE 7

15 Des éprouvettes de composition D destinées à l'analyse au laboratoire ont été formulées comme dans l'exemple 6, à la différence qu'on a utilisé, pour 100 parts de caoutchouc, 2,0 parties de dioxime de p-quinone et 6,0 parties de peroxyde de benzoyle. La composition obturatrice résultante avait une résistance à la traction de 476 kPa, un allongement de 824 % et un rapport de gonflement de 13,29. La réduction de la quantité d'agent de réticulation fait croître, comme on peut s'y attendre, le rapport de gonflement ainsi que l'allongement dans les limites de la plage préférée. Cet exemple démontre qu'en

20 renfermant une quantité relativement grande de butyl-caoutchouc, une composition obturatrice appréciée peut dans de nombreux cas être obtenue par réduction de la densité de réticulation jusqu'à ce que des allongements convenables soient produits.

30 EXEMPLE 8

Une composition obturatrice pour bandages pneumatiques, destinée à l'analyse en laboratoire, a été préparée comme dans l'exemple 3 conformément à la formule de la composition E ci-dessus. La résistance à la traction, l'allongement et le rapport de gonflement ont eu des valeurs respectives de 98 kPa, 754 % et 17,69. La faible valeur de résistance à la traction est principalement due à la faible quantité présente de butyl-caoutchouc (10 %).

9813

EXEMPLE 9

Des éprouvettes de laboratoire de la composition E ont été formulées comme dans l'exemple 8, à la différence qu'on a utilisé, pour 100 parties de caoutchouc, 5,0 parties de dioxime de p-quinone et 15,0 parties de peroxyde de benzoyle. La composition obturatrice résultante avait une résistance à la traction de 112 kPa, un allongement de 500 % et un rapport de gonflement de 12,4. L'élévation de la quantité d'agent de réticulation a réduit le rapport de gonflement, mais n'a pas réussi de beaucoup à accroître la résistance à la traction dans les limites de la plage préférée. En outre, l'allongement a été réduit. Cet exemple démontre qu'il est difficile de formuler une composition obturatrice convenable pour bandages pneumatiques de véhicules en n'utilisant que 10 % de butyl-caoutchouc. Toutefois, ces compositions obturatrices peuvent être utilisées correctement dans d'autres applications, par exemple comme compositions obturatrices pour pneus de bicyclettes, comme composés de calfeutrage, etc.

20 EXEMPLE 10

Des compositions obturatrices pour bandages pneumatiques ont été préparées tant pour l'analyse au laboratoire que pour l'analyse sur bandage en utilisant la formule de la composition F ci-dessus. La résistance à la traction, l'allongement et le rapport de gonflement de l'échantillon de laboratoire ont été trouvés égaux, respectivement, à 357 kPa, 1850 % et 38,05. Les résultats de l'essai dynamométrique ont donné un kilométrage moyen de 6115 km. Toutefois, l'examen de l'intérieur des bandages au cours de l'essai a indiqué qu'un fluage de la composition obturatrice avait eu lieu. Ce fluage peut être attribué à la densité de réticulation relativement faible de cette composition. Les compositions obturatrices les plus appréciées sont celles dont les rapports de gonflement ont une valeur de 12 à 35.

EXEMPLE 11

On a préparé des compositions obturatrices pour bandages comme dans l'exemple 10, à la différence qu'on a utilisé, pour 100 parties de caoutchouc, 1,2 partie de dioxime de p-quinone et 3,6 parties de peroxyde de benzoyle. La résistance à la traction, l'allongement et le rapport de gonflement de la composition obturatrice ont été trouvés égaux, respectivement, à 637 kPa, 986 % et 16,68. L'élévation de la quantité d'agent de réticulation a produit un accroissement considérable de la résistance à la traction et a réduit le rapport de gonflement dans les limites de la plage appréciée. Des essais dynamométriques ont indiqué qu'il n'y avait pas de fluage de cette composition obturatrice. En général, la densité de réticulation (par exemple le rapport de gonflement) est très sensible à la quantité d'agent de réticulation présente dans des compositions, telles que la composition F, qui ne renferment que de petites quantités de noir de carbone. Les exemples 10 et 11 démontrent qu'il est possible de former une composition avantageuse d'obturation de bandages pneumatiques en utilisant 35 % de butyl-caoutchouc et un agent quinoïde de maturation si la quantité d'agent de réticulation et de noir de carbone est nettement réduite. Toutefois, pour des teneurs en dioxime de para-quinone inférieures à environ 2,0 parties pour 100 parties de caoutchouc, le temps de gélification de la composition obturatrice croît réellement. Cela peut constituer un facteur déterminant dans des procédés d'application par pulvérisation à l'échelle industrielle, dans lesquels les bandages pneumatiques traités par pulvérisation doivent être maintenus dans l'appareil d'application et y rester en rotation jusqu'à ce que la composition obturatrice se soit suffisamment gélifiée pour permettre des manipulations sans fluage. On a constaté qu'un temps de gélification d'environ 10 minutes à 66°C permet une vitesse raisonnable d'application de la composition obturatrice. Les temps de gélification à 66°C des compositions obturatrices des exemples 10 et 11 ont été, respectivement, égaux à 22 minutes et 12 minutes. Ces temps pourraient être réduits par

l'élévation de la quantité utilisée de dioxime de p-quinone, mais comme l'indiquent ces exemples, le résultat pourrait bien être une réduction de l'allongement en dehors de la plage préférée.

5 EXEMPLE 12

Des compositions obturatrices pour bandages pneumatiques, pour l'analyse tant au laboratoire que sur bandage, ont été préparées de la manière indiquée dans l'exemple 1, avec la formulation de la composition G ci-dessus. La résistance à la traction, l'allongement et le rapport de gonflement des échantillons destinés au laboratoire ont été, respectivement, égaux à 560 kPa, 1197 % et 17,54. Les essais dynamométriques ont indiqué un kilométrage moyen de 4988 km et l'absence de fluage perceptible de la composition obturatrice. Cet exemple, joint à l'exemple 11, illustre le fait que la réduction du pourcentage molaire d'insaturation du butyl-caoutchouc produit un effet qui est à l'opposé d'une élévation de la quantité présente de butyl-caoutchouc et qui peut partiellement annuler l'effet de cette élévation.

20 EXEMPLE 13

Des compositions obturatrices pour bandages destinées à l'analyse en laboratoire ont été préparées de la même manière que dans l'exemple 1, d'après la formule de la composition H ci-dessus. On prépare le premier composant sans la dioxime de p-quinone et on disperse 6 parties en poids de "CRJ-328" dans 1 partie de toluène pour le second composant. La résistance à la traction, l'allongement et le rapport de gonflement des échantillons destinés au laboratoire ont donné des valeurs respectives de 392 kPa, 1790 % et 31,14. Cet exemple montre que des compositions avantageuses pour l'obturation de bandages pneumatiques peuvent être préparées facilement au moyen d'agents de maturation du type de résines phénoliques.

EXEMPLE 14

On a préparé des éprouvettes de composition H de la même manière que dans l'exemple 13, mais en utilisant 20 parties, pour 100 parties de caoutchouc, d'agent de maturation "CRJ-328". La résistance à la traction, l'allongement et le rapport de gonflement ont donné des valeurs respectives de 308 kPa, 1191 % et 18,07. Comme on peut s'y attendre, l'utilisation d'une plus grande quantité d'agent de maturation a permis de réduire l'allongement et le rapport de gonflement, mais leurs valeurs se situent encore dans les limites des plages préférées.

EXEMPLE 15

On a préparé des éprouvettes de composition H comme dans l'exemple 14, mais en utilisant 10 parties, pour 100 parties de caoutchouc, d'agent de maturation "CRJ-328". La résistance à la traction, l'allongement et le rapport de gonflement ont des valeurs respectives de 308 kPa, 2875 % et 35,71. La réduction de la quantité utilisée d'agent de maturation fait croître l'allongement et le rapport de gonflement dans une mesure telle que ce dernier ne se trouve plus dans sa plage préférée de 12 à 35. Toutefois, le rapport de gonflement est inférieur à 40, et cette composition convient bien comme composition obturatrice pour bandages pneumatiques de véhicules.

Il va de soi que la présente invention n'a été décrite qu'à titre explicatif, mais nullement limitatif, et que de nombreuses modifications peuvent y être apportées sans sortir de son cadre.

REVENDICATIONS

1. Composition obturatrice, caractérisée en ce qu'elle est le produit de réaction de butyl-caoutchouc présent seulement sous la forme d'un copolymère dont la
5 moyenne en viscosité du poids moléculaire est supérieure à 100 000, d'un agent de maturation du butyl-caoutchouc et d'au moins un agent d'adhésivité compatible avec le butyl-caoutchouc, et en ce que sa résistance à la traction est au moins égale à 210 kPa, son allongement est au moins égal à
10 600 %, de préférence au moins égal à 800 % et sa densité de réticulation est telle que son rapport de gonflement dans le toluène se situe entre 12 et 40, de préférence entre 12 et 35.

2. Composition obturatrice suivant la
15 revendication 1, caractérisée en ce que l'agent de maturation comprend un agent quinoïde de réticulation et un activateur de réticulation en une quantité suffisante pour déclencher une réaction entre le butyl-caoutchouc et l'agent de réticulation, et en ce qu'elle renferme en outre au moins
20 2 parties en poids de noir de carbone pour 100 parties de butyl-caoutchouc.

3. Composition obturatrice suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le butyl-caoutchouc constitue environ 13 à 40 % de son poids à l'exclusion de
25 l'agent de réticulation et de l'activateur.

4. Composition obturatrice suivant la revendication 2, caractérisée en ce que le butyl-caoutchouc constitue 13 à 20 % de son poids à l'exclusion de l'agent de maturation, et le noir de carbone est présent en une quantité
30 égale à environ 30-60 parties en poids pour 100 parties de butyl-caoutchouc, l'agent de réticulation étant présent de préférence en quantité de 2 à 6 parties en poids pour 100 parties de butyl-caoutchouc.

5. Composition obturatrice suivant la
35 revendication 2, caractérisée en ce que l'agent de réticulation consiste en dioxime de p-quinone et l'activateur de réticulation consiste en peroxyde de benzoyle présent en une quantité de 6 à 18 parties en poids pour 100 parties de butyl-caoutchouc.



6. Composition obturatrice suivant la revendication 1, caractérisée en ce que l'agent d'adhésivité renferme une proportion dominante de polybutène et une proportion secondaire d'une résine hydrocarbonée.

5 7. Composition obturatrice suivant la revendication 1, caractérisée en ce que l'agent de maturation consiste en une résine phénolique présente en une quantité comprise entre environ 5 et 25 parties en poids pour 100 parties de butyl-caoutchouc et en ce qu'elle comprend en
10 outre au moins 3 parties en poids d'oxyde de zinc pour 100 parties de butyl-caoutchouc.

8. Composition obturatrice suivant la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend le produit de réaction de butyl-caoutchouc présent seulement
15 sous la forme d'un copolymère ayant une moyenne en viscosité du poids moléculaire de plus de 100 000, un agent quinoïde de réticulation, un activateur de réticulation en quantité suffisante pour déclencher une réaction entre l'agent de réticulation et le butyl-caoutchouc, au moins 2 parties en
20 poids de noir de carbone pour 100 parties de caoutchouc et au moins un agent d'adhésivité compatible avec le butyl-caoutchouc, ce dernier constituant 13 à 40 % du poids de la composition à l'exclusion de l'agent de réticulation et de l'activateur, le pourcentage molaire d'insaturation du
25 butyl-caoutchouc étant de préférence compris entre environ 0,5 et 2,5.

9. Composition obturatrice suivant la revendication 8, caractérisée en ce que l'agent quinoïde de réticulation est présent en une quantité d'environ 2 à
30 6 parties en poids pour 100 parties de butyl-caoutchouc, le butyl-caoutchouc constitue 13 à 20 % en poids de la composition à l'exclusion de l'agent de maturation et le noir de carbone est présent en une quantité d'environ 30 à 60 parties en poids pour 100 parties de butyl-caoutchouc.

35 10. Composition obturatrice suivant la revendication 8, caractérisée en ce que l'agent de réticulation consiste en dioxime de p-quinone et l'activateur de réticulation est le peroxyde de benzoyle présent en une

quantité d'environ 6 à 18 parties en poids pour 100 parties de butyl-caoutchouc.

11. Composition obturatrice suivant la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend le produit de réaction de butyl-caoutchouc présent seulement sous la forme d'un copolymère dont la moyenne en viscosité du poids moléculaire est supérieure à 100 000, un agent de maturation du type d'une résine phénolique, au moins 3 parties en poids d'oxyde de zinc pour 100 parties de butyl-caoutchouc et au moins un agent d'adhésivité compatible avec le butyl-caoutchouc, ce dernier constituant 13 à 50 % en poids de la composition à l'exclusion de l'agent de maturation.

12. Bandage pneumatique auto-obturant comprenant une enveloppe annulaire ayant une carcasse (14) et des flancs (16), et une couche (24) de composition obturatrice suivant l'une quelconque des revendications 1, 8 et 11 appliquée au moins à la carcasse (14), la composition obturatrice étant caractérisée en ce que lorsqu'elle est appliquée à la surface interne d'un bandage (10) en une couche (24) d'épaisseur au moins égale à 3,81 mm, la résistance à la traction, l'allongement et la densité de réticulation de la composition ont des valeurs telles que la composition obture un trou ayant jusqu'à 5,16 mm dans un bandage (10) gonflé à une pression manométrique de 224 kPa à la température ambiante, adhère à un clou de 4,57 mm de diamètre inséré à travers le bandage (10) et la couche obturatrice (24), le clou oscillant suivant un arc de 90°, maintienne un joint étanche à l'air sur le pourtour du trou formé par le clou tant avant qu'après l'extraction du clou du bandage (10), et reste apte à résister au fluage à des températures atteignant 104°C sous l'action des forces exercées au cours de l'utilisation normale du bandage.

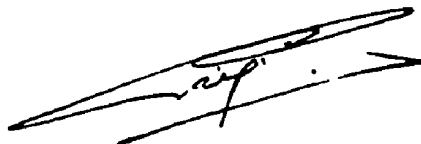
13. Procédé de fabrication d'un bandage auto-obturant, caractérisé en ce qu'il consiste :

(a) à formuler une composition obturatrice formée d'un butyl-caoutchouc présent seulement sous la forme d'un copolymère ayant une moyenne en viscosité du poids

moléculaire de plus de 100 000, un agent de maturation pour le butyl-caoutchouc et au moins un agent d'adhésivité compatible avec le butyl-caoutchouc ; et

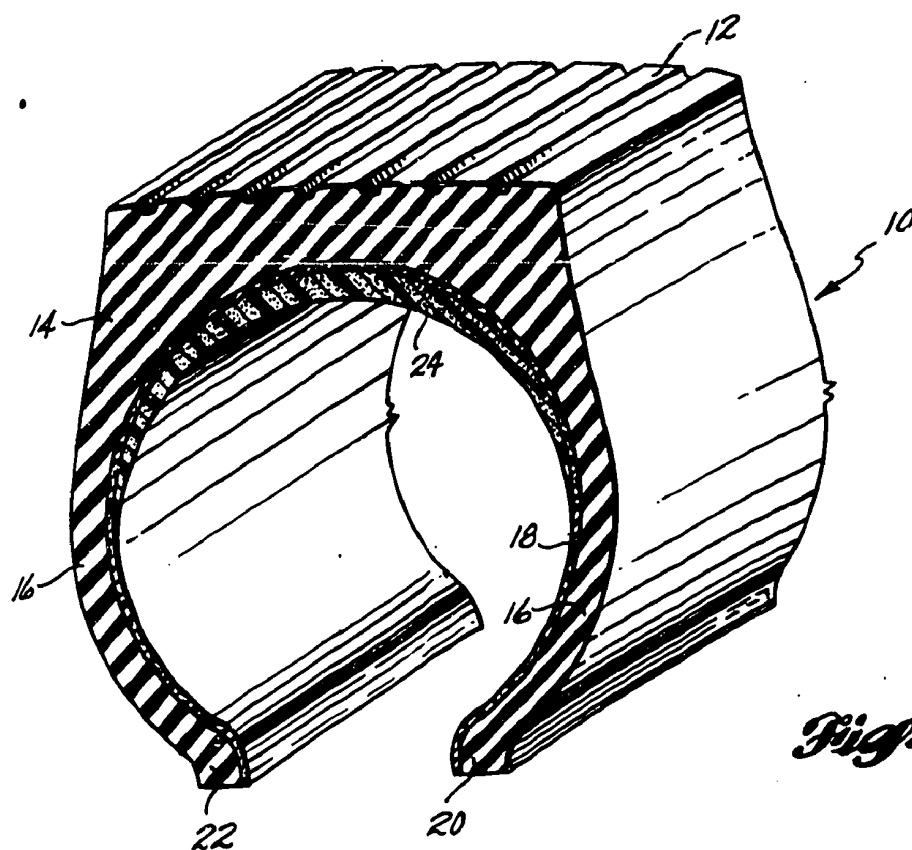
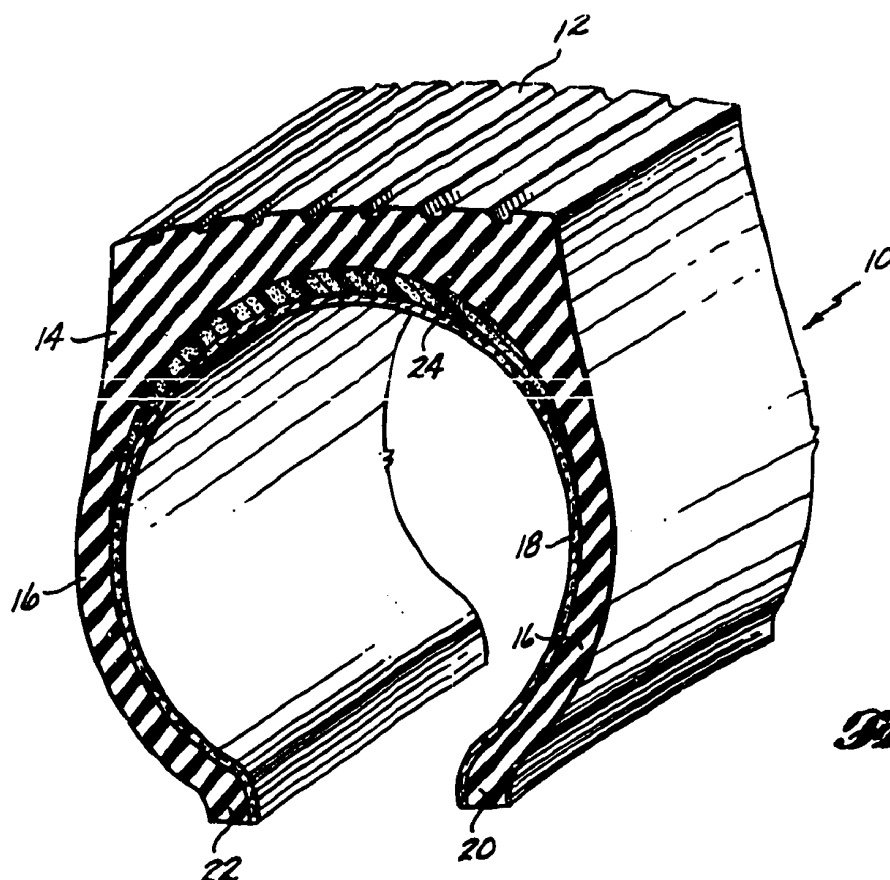
- 5 (b) à appliquer la composition obturatrice à la surface interne du bandage pour former une matrice partiellement réticulée ayant une résistance à la traction d'au moins 210 kPa, un allongement d'au moins 600 % et une densité de réticulation de valeur telle que son rapport de gonflement dans le toluène se situe entre 12 et 40.
- 10 14. Procédé suivant la revendication 13, caractérisé en ce que la composition obturatrice donne, par application, le produit suivant l'une des revendications 8 et 11.

Bruxelles, le 8 septembre 1980.
P. Pon. Société dite : ROCKCOR, INC.



Société dite : ROCKCOR, INC.

885135

*Fig. 1.**Fig. 2.*

Bruxelles, le 8 septembre 1980.
P. Pon. Société dite : ROCKCOR, INC.