

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
28 janvier 2010 (28.01.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale

WO 2010/009849 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B29C 73/16 (2006.01) B60C 1/00 (2006.01)
B29C 73/20 (2006.01) B60C 19/12 (2006.01)

Cournon d'Auvergne (FR). **VASSEUR, Didier** [FR/FR]; 6, rue Claudio Labrosse, F-63100 Clermont-Ferrand (FR). **MERINO LOPEZ, José** [ES/FR]; 119, rue St-Don, F-63200 Riom (FR). **PIALOT, Frédéric** [FR/FR]; Rue de la Croix Blanche, F-63190 Moissat (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2009/005242

(74) Mandataire : **RIBIERE, Joël**; M.F.P. Michelin, 23, place des Carmes-Déchaux, SGD/LG/PI -F35 - Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

(22) Date de dépôt international :
20 juillet 2009 (20.07.2009)

(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, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(25) Langue de dépôt : français
(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0855039 24 juillet 2008 (24.07.2008) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf CA, MX, US) : **SOCIETE DE TECHNOLOGIE MICHELIN** [FR/FR]; 23, rue Breschet, F-63000 Clermont-Ferrand (FR).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **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) : **VOGE, Bozena** [PL/FR]; 19, 2e impasse des Garennes, F-63800

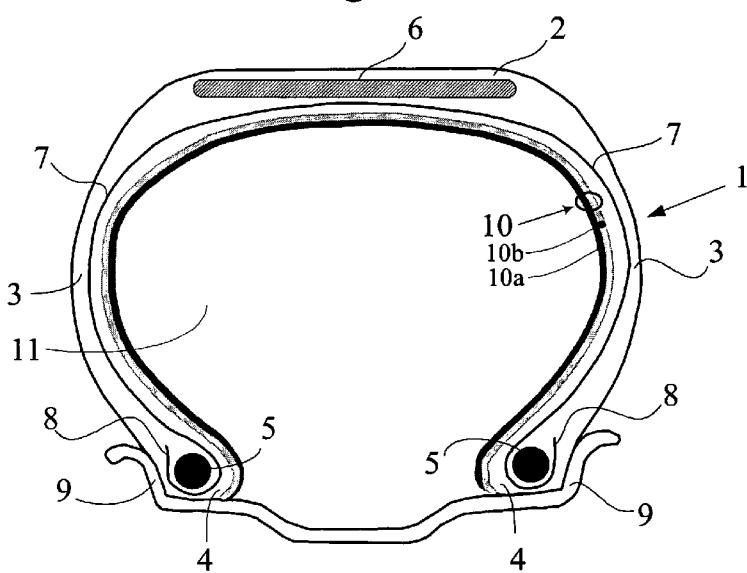
(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARİPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : SELF-SEALING COMPOSITION FOR AN INFLATABLE ARTICLE

(54) Titre : COMPOSITION AUTO-OBTURANTE POUR OBJET PNEUMATIQUE

Fig. 1



la couche anti-crevaison est avantageusement associée à une couche étanche à l'air, par exemple à base de caoutchouc butyl, pour constituer dans l'objet pneumatique un stratifié étanche à l'air et anti-crevaison.

(57) Abstract : Self-sealing elastomer composition, that can be used in particular as a puncture-resistant layer in an inflatable article, comprising at least: as predominant elastomer, an unsaturated diene elastomer; between 30 and 90 phr of a hydrocarbon-based resin; 0 to less than 30 phr of a filler. Inflatable article such as a pneumatic tyre provided with a puncture-resistant layer comprising a composition according to the invention; the puncture-resistant layer is advantageously associated with an airtight layer, for example based on butyl rubber, in order to constitute, in the inflatable article, an airtight and puncture-resistant laminate.

(57) Abrégé : Composition d'élastomère auto-obturante, utilisable notamment comme couche anti-crevaison dans un objet pneumatique, comportant au moins : à titre d'élastomère majoritaire, un élastomère diénique insaturé; entre 30 et 90 pce d'une résine hydrocarbonée; 0 à moins de 30 pce d'une charge. Objet pneumatique tel qu'un bandage pneumatique pourvu d'une couche anti-crevaison comprenant une composition selon l'invention;



MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, **Publiée :**
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

COMPOSITION AUTO-OBTURANTE POUR OBJET PNEUMATIQUE

5

La présente invention est relative aux compositions auto-obturantes (*self-sealing*) et à leur utilisation comme couches anti-crevaison dans tout type d'objet « pneumatique », c'est-à-dire, par définition, tout objet qui prend sa forme utilisable quand on le gonfle d'air.

10 Elle se rapporte plus particulièrement à l'utilisation de telles compositions dans des objets pneumatiques, notamment dans des bandages pneumatiques, pour obturer d'éventuels trous dus à des perforations en service.

Depuis quelques années, en particulier, les manufacturiers de bandages pneumatiques 15 consentent des efforts particulièrement importants afin de développer des solutions originales à un problème datant du début même de l'utilisation des roues chaussées de bandages pneumatiques de type gonflés, à savoir comment permettre au véhicule de poursuivre sa route malgré une perte importante ou totale de pression d'un ou plusieurs bandages pneumatiques. Pendant des décennies, la roue de secours fut considérée comme la solution unique et 20 universelle. Puis, plus récemment, les avantages considérables liés à sa suppression éventuelle sont apparus. Le concept de "mobilité étendue" se développe. Les techniques associées permettent de rouler avec le même bandage pneumatique, en fonction de certaines limites à respecter, après une crevaison ou une chute de pression. Cela permet par exemple de se rendre à un point de dépannage sans devoir s'arrêter, dans des circonstances souvent 25 hasardeuses, pour installer la roue de secours.

Des compositions auto-obturantes susceptibles de permettre d'atteindre un tel objectif, par 30 définition aptes à assurer automatiquement, c'est-à-dire sans aucune intervention externe, l'étanchéité d'un bandage pneumatique en cas de perforation de ce dernier par un corps étranger tel qu'un clou, sont particulièrement difficiles à mettre au point.

Pour pouvoir être utilisable, une couche auto-obturante doit satisfaire à de nombreuses conditions de nature physique et chimique. Elle doit notamment être efficace dans une très large gamme de températures d'utilisation et ce pendant toute la durée de vie des bandages pneumatiques. Elle doit être capable d'obturer le trou lorsque l'objet perforant reste en place ; 35 à l'expulsion de ce dernier, elle doit pouvoir combler le trou et rendre le bandage pneumatique étanche.

De nombreuses solutions ont été imaginées mais n'ont pas pu vraiment se développer dans 40 les bandages pneumatiques pour véhicules, notamment par manque de stabilité dans le temps

ou d'efficacité dans des conditions extrêmes de température d'utilisation, ou encore en raison de difficultés de fabrication et/ou d'utilisation de ces compositions auto-obturantes.

Ainsi, pour contribuer à maintenir une bonne efficacité à haute température, le document US-
5 A-4 113 799 (ou FR-A-2 318 042) a proposé comme couche auto-obturante une composition comportant une combinaison de caoutchoucs butyls de haute et basse masses moléculaires réticulés partiellement, en présence éventuellement d'une faible part d'élastomère thermoplastique styrénique.

10 Le document US-A-4 228 839 a proposé comme couche auto-obturante pour pneumatique un mélange de caoutchouc contenant une première matière polymère qui se dégrade par irradiation, telle que du polyisobutylène, et une seconde matière polymère qui se réticule par irradiation, préférentiellement un caoutchouc butyl.

15 Le document US-A-4 426 468 a lui aussi proposé une composition auto-obturante pour pneumatique à base de caoutchouc butyl à très haute masse moléculaire, réticulé.

Un inconvénient connu des caoutchoucs butyls est qu'ils présentent des pertes hystérotiques importantes (soit un niveau élevé de $\tan \delta$) sur un spectre large de température, inconvénient 20 qui se répercute sur les compositions auto-obturantes elles-mêmes avec une forte augmentation de l'hystérèse et une pénalisation notable de la résistance au roulement des bandages pneumatiques.

Des compositions auto-obturantes à base d'élastomère diénique insaturé (caoutchouc naturel) 25 ont également été décrites, pour le même type d'application, en particulier dans les brevets US-A-4 913 209, US-A-5 085 942 et US-A-5 295 525.

Ces compositions se caractérisant par la présence combinée d'un taux élevé de résine hydrocarbonée à titre d'agent tackifiant ("tackifier"), toujours supérieur à 100 pce, et d'une 30 quantité importante d'élastomère (isoprène) à l'état liquide. Or, un taux aussi élevé de résine, outre le fait que son incorporation nécessite un malaxage très long de la matrice élastomérique, peut être également préjudiciable à l'hystérèse et en conséquence à la résistance au roulement des bandages pneumatiques. En outre, une quantité importante d'élastomère liquide donne une fluidité élevée à la composition qui est source d'autres 35 inconvénients, notamment d'un risque de fluage de la composition auto-obturante lors d'une utilisation à température relativement élevée (typiquement supérieure à 60°C) fréquemment rencontrée lors de l'utilisation de certains bandages pneumatiques.

Poursuivant leurs recherches, les Demandereuses ont découvert une composition auto- 40 obturante nouvelle qui ne nécessite pas de caoutchouc butyl, ni de quantités importantes de

résine hydrocarbonée et d'élastomère liquide. Cette composition présente dans un objet pneumatique une performance anti-crevaison améliorée par rapport aux compositions auto-obturantes de l'art antérieur, particulièrement lors d'une utilisation à une température relativement élevée.

5

En conséquence, selon un premier objet, la présente invention concerne une composition d'élastomère auto-obturante, utilisable notamment comme couche anti-crevaison dans un objet pneumatique, ladite composition comportant au moins :

10

- à titre d'élastomère majoritaire, un élastomère diénique insaturé ;
- entre 30 et 90 pce d'une résine hydrocarbonée ;
- 0 à moins de 30 pce d'une charge.

15

Selon un autre objet, la présente invention concerne un objet pneumatique pourvu d'une couche anti-crevaison comprenant, à titre de composition auto-obturante, une composition auto-obturante selon l'invention.

20

De préférence, l'objet pneumatique de l'invention, notamment un bandage pneumatique, comporte également une couche étanche à l'air qui, associée à la couche anti-crevaison ci-dessus, constitue un stratifié étanche à l'air et anti-crevaison particulièrement avantageux lorsque ledit stratifié est disposé par exemple sur la paroi interne dudit objet ou bandage pneumatique.

30

La présente invention concerne particulièrement les bandages pneumatiques destinés à équiper des véhicules à moteur de type tourisme ou grand tourisme, SUV (*Sport Utility Vehicles*), deux roues (notamment motos, vélos), 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.

35

L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière de la description et des exemples de réalisation qui suivent, ainsi que des figures 1 et 2 relatives à ces exemples qui schématisent de manière simple, sans respect d'une échelle spécifique :

40

- en coupe radiale, un exemple de bandage pneumatique utilisant une composition auto-obturante conforme à l'invention (Fig. 1) ;
- un exemple de dispositif d'extrusion-mélangeage utilisable pour la fabrication d'une composition auto-obturante conforme à l'invention (Fig. 2).

I. DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) 5 indiqués sont des % en masse.

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 10 valeurs allant de la borne "a" jusqu'à la borne "b" c'est-à-dire incluant les bornes strictes "a" et "b".

I-1. Composition auto-obturante

15 La composition ou matière auto-obturante de l'invention est une composition élastomère comportant au moins, à titre d'élastomère majoritaire (préférentiellement pour plus de 50 pce), un élastomère diénique insaturé et entre 40 et 90 pce d'une résine hydrocarbonée (pce signifiant parties en poids pour cent parties d'élastomère solide). Elle a pour autre caractéristique essentielle d'être dépourvue de charge ou, tout au plus, d'en comporter moins 20 de 30 pce.

I-1-A. Elastomère diénique insaturé

Par élastomère ou caoutchouc "diénique", on rappelle que doit être compris, de manière connue, un élastomère issu au moins en partie (i.e., un homopolymère ou un copolymère) de 25 monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

Ces élastomères diéniques peuvent être classés dans deux catégories, saturés ou insaturés. On entend dans la présente demande par élastomère diénique "insaturé" (ou "essentiellement 30 insaturé") un élastomère diénique issu au moins en partie de monomères diènes conjugués et ayant un taux de motifs ou unités issus de diènes conjugués qui est supérieur à 30% (% en moles) ; c'est ainsi que sont exclus de cette définition des élastomères diéniques tels que les caoutchoucs butyl ou les copolymères de diènes et d'alpha-oléfines type EPDM qui peuvent 35 être qualifiés d'élastomères diéniques "saturés" ou "essentiellement saturés" en raison de leur taux réduit de motifs d'origine diénique (toujours inférieur à 15% en moles).

On utilise préférentiellement un élastomère diénique insaturé dont le taux (% en moles) de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) est supérieur à 50%, un tel élastomère diénique 40 étant plus préférentiellement choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes (BR), le

caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les copolymères de butadiènes (par exemple de butadiène-styrène ou SBR), les copolymères d'isoprène (bien entendu, autres que caoutchouc butyl) et les mélanges de tels élastomères.

- 5 Par opposition à des élastomères diéniques du type liquides, l'élastomère diénique insaturé de la composition de l'invention est par définition solide. De préférence, sa masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) est comprise entre 100 000 et 5 000 000, plus préférentiellement entre 200 000 et 4 000 000 g/mol. La valeur M_n est déterminée de manière connue, par exemple par SEC : solvant tétrahydrofurane ; température 35°C; concentration 1 g/l ; débit 1 ml/min ; solution filtrée sur filtre de porosité 0,45 µm avant injection ; étalonnage de Moore avec des étalons (par exemple de polyisoprène) ; jeu de 4 colonnes "WATERS" en série ("STYRAGEL" HMW7, HMW6E, et 2 HT6E) ; détection par réfractomètre différentiel ("WATERS 2410") et son logiciel d'exploitation associé ("WATERS EMPOWER").
- 10 15 Plus préférentiellement, l'élastomère diénique insaturé de la composition de l'invention est un élastomère isoprénique. Par "élastomère isoprénique", on entend de manière connue un homopolymère ou un copolymère d'isoprène, en d'autres termes un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les copolymères de butadiène-isoprène (BIR), les copolymères de styrène-isoprène (SIR), les copolymères de styrène-butadiène-isoprène (SBIR) et les mélanges de ces élastomères.

25 Cet élastomère isoprénique est de préférence du caoutchouc naturel ou un polyisoprène cis-1,4 de synthèse; parmi ces polyisoprènes de synthèse, sont utilisés préférentiellement des polyisoprènes ayant un taux (% molaire) de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%, plus préférentiellement encore supérieur à 95%, notamment supérieur à 98%.

30 L'élastomère diénique insaturé ci-dessus, notamment élastomère isoprénique tel que caoutchouc naturel, peut constituer la totalité de la matrice élastomère ou la majorité pondérale (de préférence pour plus de 50%, plus préférentiellement pour plus de 70%) de cette dernière lorsqu'elle comporte un ou plusieurs autre(s) élastomère(s), diéniques ou non diéniques, par exemple du type thermoplastiques. En d'autres termes et de préférence, dans la composition de l'invention, le taux d'élastomère diénique insaturé (solide), notamment d'élastomère isoprénique tel que caoutchouc naturel, est supérieur à 50 pce, plus préférentiellement supérieur à 70 pce. Plus préférentiellement encore, ce taux d'élastomère diénique insaturé, notamment d'élastomère isoprénique tel que caoutchouc naturel, est supérieur à 80 pce.

40 Selon un mode de réalisation particulier, l'élastomère diénique insaturé ci-dessus, notamment lorsqu'il s'agit d'un élastomère diénique isoprénique tel que du caoutchouc naturel, est le seul

élastomère présent dans la composition auto-obturante de l'invention. Mais il pourrait aussi, selon d'autres modes de réalisation possibles, être associé à d'autres élastomères (solides) minoritaires en poids, qu'il s'agisse d'élastomères diéniques insaturés (par exemple BR ou SBR) voire saturés (par exemple butyl), ou encore d'élastomères autres que diéniques, par 5 exemple des élastomères thermoplastiques styréniques (dits "TPS"), par exemple choisis dans le groupe constitué par les copolymères blocs styrène/ butadiène/ styrène (SBS), styrène/ isoprène/ styrène (SIS), styrène/ butadiène/ isoprène/ styrène (SBIS), styrène/ isobutylène/ styrène (SIBS), styrène/ éthylène/ butylène/ styrène (SEBS), styrène/ éthylène/ propylène/ styrène (SEPS), styrène/ éthylène/ éthylène/ propylène/ styrène (SEEPS) et les mélanges de 10 ces copolymères.

De manière surprenante, cet élastomère diénique insaturé, non chargé (ou très faiblement chargé), s'est révélé capable, après ajout d'une résine hydrocarbonée thermoplastique dans le domaine étroit préconisé, de remplir la fonction d'une composition auto-obturante 15 performante, comme cela est expliqué en détail dans la suite de l'exposé.

I-1-B. Résine hydrocarbonée

Le deuxième constituant essentiel de la composition auto-obturante est une résine 20 hydrocarbonée.

La dénomination "résine" est réservée dans la présente demande, par définition connue de l'homme du métier, à un composé qui est solide à température ambiante (23°C), par opposition à un composé plastifiant liquide tel qu'une huile.

25 Les résines hydrocarbonées sont des polymères bien connus de l'homme du métier, essentiellement à base de carbone et hydrogène, utilisables en particulier comme agents plastifiants ou agents tackifiants dans des matrices polymériques. Elles sont par nature miscibles (i.e., compatibles) aux taux utilisés avec les compositions de polymères auxquelles elles sont destinées, de manière à agir comme de véritables agents diluants. Elles ont été décrites par exemple dans l'ouvrage intitulé "*Hydrocarbon Resins*" de R. Mildenberg, M. Zander et G. Collin (New York, VCH, 1997, ISBN 3-527-28617-9) dont le chapitre 5 est consacré à leurs applications, notamment en caoutchouterie pneumatique (5.5. "*Rubber Tires and Mechanical Goods*"). Elles peuvent être aliphatiques, cycloaliphatiques, aromatiques, 30 aromatiques hydrogénées, du type aliphatique/aromatique c'est-à-dire à base de monomères aliphatiques et/ou aromatiques. Elles peuvent être naturelles ou synthétiques, à base ou non 35 de pétrole (si tel est le cas, connues aussi sous le nom de résines de pétrole).

40 Leur température de transition vitreuse (T_g) est préférentiellement supérieure à 0°C, notamment supérieure à 20°C (le plus souvent comprise entre 30°C et 95°C).

De manière connue, ces résines hydrocarbonées peuvent être qualifiées aussi de résines thermoplastiques en ce sens qu'elles se ramollissent par chauffage et peuvent ainsi être moulées. Elles peuvent se définir également par un point ou température de ramollissement (en anglais, "*softening point*"), température à laquelle le produit, par exemple sous forme de poudre, s'agglutine ; cette donnée tend à remplacer le point de fusion, assez mal défini, des résines en général. La température de ramollissement d'une résine hydrocarbonée est généralement supérieure d'environ 50 à 60°C à la valeur de Tg.

Dans la composition de l'invention, la température de ramollissement de la résine est préférentiellement supérieure à 40°C (en particulier comprise entre 40°C et 140°C), plus préférentiellement supérieure à 50°C (en particulier comprise entre 50°C et 135°C).

Ladite résine est utilisée à un taux pondéral compris entre 30 et 90 pce. En dessous de 30 pce, la performance anti-crevaison s'est avérée insuffisante en raison d'une rigidité trop importante de la composition, alors qu'au-delà de 90 pce, on s'expose à une tenue mécanique insuffisante du matériau avec en outre un risque de performance dégradée à haute température (typiquement supérieure à 70°C). Pour ces raisons, le taux de résine est préférentiellement compris entre 40 et 80 pce, plus préférentiellement encore au moins égal à 45 pce, notamment compris dans un domaine de 45 à 75 pce.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, la résine hydrocarbonée présente au moins une quelconque, plus préférentiellement l'ensemble des caractéristiques suivantes :

- une Tg supérieure à 25°C ;
- un point de ramollissement supérieur à 50°C (en particulier compris entre 50°C et 135°C) ;
- une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) comprise entre 400 et 2000 g/mol ;
- un indice de polymolécularité (Ip) inférieur à 3 (rappel : Ip = Mw/Mn avec Mw masse moléculaire moyenne en poids).

Plus préférentiellement, cette résine hydrocarbonée présente au moins une quelconque, plus préférentiellement l'ensemble des caractéristiques suivantes :

- une Tg comprise entre 25°C et 100°C (notamment entre 30°C et 90°C) ;
- un point de ramollissement supérieur à 60°C, en particulier compris entre 60°C et 135°C ;
- une masse moyenne Mn comprise entre 500 et 1500 g/mol ;
- un indice de polymolécularité Ip inférieur à 2.

La Tg est mesurée selon la norme ASTM D3418 (1999). Le point de ramollissement est mesuré selon la norme ISO 4625 (méthode "Ring and Ball"). La macrostructure (Mw, Mn et Ip) est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC): solvant tétrahydrofurane ; température 35°C ; concentration 1 g/l ; débit 1 ml/min ; solution filtrée sur filtre de porosité 0,45 µm avant injection ; étalonnage de Moore avec des étalons de polystyrène ; jeu de 3 colonnes "WATERS" en série ("STYRAGEL" HR4E, HR1 et HR0.5) ; détection par réfractomètre différentiel ("WATERS 2410") et son logiciel d'exploitation associé ("WATERS EMPOWER").

10

A titres d'exemples de telles résines hydrocarbonées, on peut citer celles choisies dans le groupe constitué par les résines d'homopolymère ou copolymère de cyclopentadiène (en abrégé CPD) ou dicyclopentadiène (en abrégé DCPD), les résines d'homopolymère ou copolymère terpène, les résines d'homopolymère ou copolymère de coupe C5, et les mélanges de ces résines. Parmi les résines de copolymères ci-dessus, on peut citer plus particulièrement celles choisies dans le groupe constitué par les résines de copolymère (D)CPD/ vinylaromatique, les résines de copolymère (D)CPD/ terpène, les résines de copolymère (D)CPD/ coupe C5, les résines de copolymère terpène/ vinylaromatique, les résines de copolymère coupe C5/ vinylaromatique, et les mélanges de ces résines.

20

Le terme "terpène" regroupe ici de manière connue les monomères alpha-pinène, beta-pinène et limonène ; préférentiellement est utilisé un monomère limonène, composé se présentant de manière connue sous la forme de trois isomères possibles : le L-limonène (énantiomère lévogyre), le D-limonène (énantiomère dextrogyre), ou bien le dipentène, racémique des énantiomères dextrogyre et lévogyre. A titre de monomère vinylaromatique conviennent par exemple le styrène, l'alpha-méthylstyrène, l'ortho-méthylstyrène, le méta-méthylstyrène, le para-méthylstyrène, le vinyle-toluène, le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, les hydroxystyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène, tout monomère vinylaromatique issu d'une coupe C₉ (ou plus généralement d'une coupe C₈ à C₁₀).

30

Plus particulièrement, on peut citer les résines choisies dans le groupe constitué par les résines d'homopolymère (D)CPD, les résines de copolymère (D)CPD/ styrène, les résines de polylimonène, les résines de copolymère limonène/ styrène, les résines de copolymère limonène/ D(CPD), les résines de copolymère coupe C5/ styrène, les résines de copolymère coupe C5/ coupe C9, et les mélanges de ces résines.

35

Toutes les résines ci-dessus sont bien connues de l'homme du métier et disponibles commercialement, par exemple vendues par la société DRT sous la dénomination "Dercolyte" pour ce qui concerne les résines polylimonène, par la société Neville Chemical

40

Company sous dénomination "Super Nevtac" ou par Kolon sous dénomination "Hikorez" pour ce qui concerne les résines coupe C₅/ styrène ou résines coupe C₅/ coupe C₉, ou encore par la société Struktol sous dénomination "40 MS" ou "40 NS" ou par la société Exxon Mobil sous dénomination "Escorez" (mélanges de résines aromatiques et/ou aliphatiques).

5

I-1-C. Charge

La composition de l'invention a pour caractéristique essentielle d'être non chargée ou très faiblement chargée, c'est-à-dire de comporter de 0 à moins de 30 pce de charge.

10

Par charge, on entend ici tout type de charge, qu'elle soit renforçante (typiquement à particules nanométriques, de taille moyenne en poids préférentiellement inférieure à 500 nm, notamment entre 20 et 200 nm) ou qu'elle soit non-renforçante ou inerte (typiquement à particules micrométriques, de taille moyenne en poids supérieure à 1 µm, par exemple entre 2 et 200 µm).

15

Ces charges, renforçantes ou pas, sont essentiellement là que pour donner de la stabilité dimensionnelle, c'est-à-dire une tenue mécanique minimale à la composition finale. On en met de préférence d'autant moins dans la composition que la charge est connue comme renforçante vis-à-vis d'un élastomère, notamment d'un élastomère isoprénique tel que du caoutchouc naturel.

20

Une quantité trop élevée, notamment supérieure à 30 pce ne permet plus d'atteindre les propriétés minimales requises de souplesse, de déformabilité et d'aptitude au fluage. Pour ces raisons, la composition de l'invention comporte préférentiellement 0 à moins de 20 pce, plus préférentiellement 0 à moins de 10 pce de charge.

25

30

A titre d'exemples de charges connues comme renforçantes par l'homme du métier, on citera notamment des nanoparticules de noir de carbone ou d'une charge inorganique renforçante, ou un coupage de ces deux types de charge.

35

Comme noirs de carbone, par exemple, conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs du type HAF, ISAF, SAF conventionnellement utilisés dans les pneumatiques (noirs dits de grade pneumatique). Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone de grade (ASTM) 300, 600 ou 700 (par exemple N326, N330, N347, N375, N683, N772). Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type silice (SiO₂), notamment les silice précipitées ou pyrogénées présentant une surface BET inférieure à 450 m²/g, de préférence de 30 à 400 m²/g.

A titre d'exemples de charges connues comme non-renforçantes ou inertes par l'homme du métier, on citera notamment des microparticules de carbonates de calcium naturels (craie) ou synthétiques, de silicates synthétiques ou naturels (tels que kaolin, talc, mica), de silices broyées, oxydes de titane, alumines ou encore aluminosilicates. A titre d'exemples de charges lamellaires, on peut citer également des particules de graphite. Des charges colorantes ou colorées pourront être avantageusement utilisées pour colorer la composition selon la couleur désirée.

L'état physique sous lequel se présente la charge est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de microperles, de granulés, de billes ou toute autre forme densifiée appropriée. Bien entendu, on entend également par charge des mélanges de différentes charges, renforçantes et/ou non renforçantes.

L'homme de l'art saura, à la lumière de la présente description, ajuster la formulation de la composition auto-obturante afin d'atteindre les niveaux de propriétés souhaités et adapter la formulation à l'application spécifique envisagée.

Selon un mode de réalisation particulier et avantageux de l'invention, si une charge renforçante est présente dans la composition de l'invention, son taux est préférentiellement inférieur à 5 pce (soit entre 0 et 5 pce), en particulier inférieur à 2 pce (soit entre 0 et 2 pce). De tels taux se sont avérés particulièrement favorables au procédé de fabrication de la composition de l'invention, tout en offrant à cette dernière d'excellentes performances auto-obturantes. On utilise plus préférentiellement un taux compris entre 0,5 et 2 pce, en particulier lorsqu'il s'agit de noir de carbone.

25

I-1-D. Additifs divers

Les constituants de base précédemment décrits, à savoir élastomère diénique insaturé, résine plastifiante hydrocarbonée et charge optionnelle sont suffisants à eux seuls pour que la composition auto-obturante remplisse totalement sa fonction anti-crevaison vis-à-vis des objets pneumatiques dans lesquels elle est utilisée.

Toutefois, divers autres additifs peuvent être ajoutés, typiquement en faible quantité (préférentiellement à des taux inférieurs à 20 pce, plus préférentiellement inférieurs à 15 pce), comme par exemple des agents de protection tels que des anti-UV, anti-oxydants ou anti-ozonants, divers autres stabilisants, des agents colorants avantageusement utilisables pour la coloration de la composition auto-obturante. Selon l'application visée, des fibres, sous forme de fibres courtes ou de pulpe, pourraient être éventuellement ajoutées pour donner plus de cohésion à la composition auto-obturante.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, la composition auto-obturante comporte en outre un système de réticulation de l'élastomère diénique insaturé. Ce système de réticulation est préférentiellement un système de réticulation à base de soufre, en d'autres termes un système dit "de vulcanisation".

5

Le système de vulcanisation à base de soufre comporte de préférence, à titre d'activateur de vulcanisation, un dérivé guanidique c'est-à-dire une guanidine substituée. Les guanidines substituées sont bien connues de l'homme du métier (voir par exemple WO 00/05300) : on citera à titre d'exemples non limitatifs la N,N'-diphénylguanidine (en abrégé "DPG"), la triphénylguanidine ou encore la di-o-tolylguanidine. On utilise de préférence la DPG.

10

Dans ce système de vulcanisation, pour une performance d'auto-obturation optimale, le taux de soufre est de préférence compris entre 0,1 et 1,5 pce, en particulier entre 0,2 et 1,2 pce (par exemple entre 0,2 et 1,0 pce) et le taux de dérivé guanidique est lui-même compris entre 15 0 et 1,5 pce, en particulier entre 0 et 1,0 pce (notamment dans un domaine de 0,2 à 0,5 pce).

20 Ledit système ne nécessite pas la présence d'un accélérateur de vulcanisation. Selon un mode de réalisation préférentiel, la composition peut donc être dépourvue d'un tel accélérateur, ou tout au plus en comporter moins de 1 pce, plus préférentiellement moins de 0,5 pce. Selon un autre mode de réalisation avantageux, le système de vulcanisation ci-dessus peut être dépourvu de zinc ou d'oxyde de zinc (connus comme activateurs de vulcanisation).

25

Selon un autre mode de réalisation possible de l'invention, on peut aussi utiliser un donneur de soufre en lieu et place du soufre lui-même ; les donneurs de soufre sont bien connus de l'homme du métier. Typiquement, la quantité d'un tel donneur de soufre sera de préférence ajustée entre 0,5 et 10 pce, plus préférentiellement entre 1 et 5 pce, de manière à atteindre les taux de soufre équivalents préférentiels indiqués précédemment.

30

Après cuisson, un système de vulcanisation tel que décrit ci-dessus apporte une cohésion suffisante à la composition, sans lui conférer une vulcanisation véritable : la réticulation mesurable, via une méthode de gonflement classique connue de l'homme du métier, avoisine en fait le seuil de détection.

35

Outre les élastomères précédemment décrits, la composition auto-obturante pourrait aussi comporter, toujours selon une fraction pondérale minoritaire par rapport à l'élastomère diénique insaturé, des polymères autres que des élastomères, tels que par exemple des polymères thermoplastiques compatibles avec l'élastomère diénique insaturé.

40

I-2. Fabrication de la composition auto-obturante

La composition précédemment décrite peut être fabriquée par tout moyen approprié, par exemple par mélangeage et/ou malaxage dans des mélangeurs à palette ou à cylindres, jusqu'à obtention d'un mélange intime et homogène de ses différents composants.

5 Toutefois, le problème de fabrication suivant peut se poser : en l'absence de charge, ou tout au moins d'une quantité notable de charge, la composition est faiblement cohésive. Ce manque de cohésion peut être tel que le pouvoir collant de la composition, dû par ailleurs à la présence d'un taux relativement élevé de résine hydrocarbonée, n'est pas compensé et l'emporte ; il s'ensuit alors un risque de collage parasite sur les outils de mélangeage, qui peut
10 être rédhibitoire dans des conditions de mise en œuvre industrielle.

Pour pallier les problèmes ci-dessus, la composition auto-obturante de l'invention, lorsqu'elle comporte un système de vulcanisation, peut être préparée selon un procédé comportant les étapes suivantes :

- 15 a) on fabrique dans un premier temps un masterbatch comportant au moins l'élastomère diénique insaturé et entre 30 et 90 pce de la résine hydrocarbonée, en mélangeant ces différents composants dans un mélangeur, à une température ou jusqu'à une température dite "température de mélangeage à chaud" ou "première température" qui est supérieure à la température de ramollissement de la résine hydrocarbonée ;
20 b) puis on incorpore audit masterbatch au moins le système de réticulation, en mélangeant le tout, dans le même mélangeur ou dans un mélangeur différent, à une température ou jusqu'à une température dite "seconde température" qui est maintenue inférieure à 100°C, pour l'obtention de ladite composition auto-obturante.

25 Les première et seconde températures ci-dessus sont bien entendu celles du masterbatch et de la composition auto-obturante, respectivement, mesurables *in situ* et non pas les températures de consigne des mélangeurs eux-mêmes.

30 Par "masterbatch" (ou "mélange-maître") doit être entendu ici, par définition, le mélange d'au moins l'élastomère diénique et de la résine hydrocarbonée, mélange précurseur de la composition auto-obturante finale, prête à l'emploi.

35 Peuvent être éventuellement incorporés à ce masterbatch divers additifs, qu'ils soient destinés au masterbatch proprement dit (par exemple un agent de stabilisation, un agent colorant ou anti-UV, un antioxydant, etc.) ou à la composition auto-obturante finale à laquelle est destiné le masterbatch.

40 Un tel procédé s'est avéré particulièrement bien adapté à la fabrication rapide, dans des conditions de mise en œuvre acceptables du point de vue industriel, d'une composition auto-

obturante performante à base d'élastomère diénique et de résine hydrocarbonée, cette composition pouvant comporter des taux élevés de résine hydrocarbonée sans nécessiter notamment l'emploi d'élastomère à l'état liquide.

5 C'est au cours de l'étape a) de mélangeage à chaud que l'élastomère diénique est mis au contact de la résine hydrocarbonée pour fabrication du masterbatch. A l'état initial, c'est-à-dire avant son contact avec l'élastomère, la résine peut se présenter à l'état solide ou à l'état liquide. De préférence, pour un meilleur mélangeage, l'élastomère diénique solide est mis au contact de la résine hydrocarbonée à l'état liquide. Il suffit pour cela de chauffer la résine à une température supérieure à sa température de ramollissement. Selon le type de résine hydrocarbonée utilisée, la température de mélangeage à chaud est typiquement supérieure à 10 70°C, le plus souvent supérieure à 90°C, par exemple comprise entre 100°C et 150°C.

15 L'étape b) d'incorporation du système de réticulation est conduite à une température préférentiellement inférieure à 80°C, par ailleurs inférieure préférentiellement à la température de ramollissement de la résine. Ainsi, selon le type de résine hydrocarbonée utilisée, la température de mélangeage de l'étape b) est préférentiellement inférieure à 50°C, plus préférentiellement comprise entre 20°C et 40°C.

20 Entre les étapes a) et b) ci-dessus peut être intercalée, si nécessaire, une étape intermédiaire de refroidissement du masterbatch afin d'amener sa température à une valeur inférieure à 100°C, préférentiellement inférieure à 80°C, notamment inférieure à la température de ramollissement de la résine, ceci avant introduction (étape b)) du système de réticulation dans le masterbatch précédemment préparé.

25 Lorsqu'une charge telle que du noir de carbone est utilisée, elle peut être introduite au cours de l'étape a) c'est-à-dire en même temps que l'élastomère diénique insaturé et la résine hydrocarbonée, ou bien au cours de l'étape b) c'est-à-dire en même temps que le système de réticulation. On a constaté qu'une très faible proportion de noir de carbone, préférentiellement comprise entre 0,5 et 2 pce, améliorait encore le mélangeage et la fabrication de la 30 composition, ainsi que son extrudabilité finale.

L'étape a) de fabrication du masterbatch est réalisée de préférence dans un mélangeur-extrudeur à vis tel que schématisé par exemple de manière simple à la figure 2.

35 On voit sur cette figure 2 un mélangeur-extrudeur à vis (20) comportant essentiellement une vis (par exemple une mono-vis) d'extrusion (21), une première pompe de dosage (22) pour l'élastomère diénique (solide) et une deuxième pompe de dosage (23) pour la résine (solide ou liquide). Les pompes de dosages (22, 23) permettent de monter en pression tout en 40 conservant la maîtrise du dosage et les caractéristiques initiales des matériaux, la dissociation

des fonctions de dosages (élastomère et résine) et de mélangeage offrant en outre une meilleure maîtrise du procédé.

5 Les produits, poussés par la vis d'extrusion, sont intimement mélangés sous le très fort cisaillement apporté par la rotation de la vis, progressant ainsi à travers le mélangeur, par exemple jusqu'à une partie (24) dite "hacheur-homogénéisateur", zone à la sortie de laquelle le masterbatch final (25) ainsi obtenu, progressant dans le sens de la flèche (F), est finalement extrudé à travers une filière (26) permettant d'extruder le produit aux dimensions souhaitées.

10 Le masterbatch ainsi extrudé, prêt à être utilisé, est ensuite transféré et refroidi par exemple sur un mélangeur externe à cylindres pour introduction du système de réticulation et de la charge optionnelle, la température à l'intérieur dudit mélangeur externe étant maintenue inférieure à 100°C, de préférence inférieure à 80°C, et par ailleurs étant préférentiellement inférieure à la température de ramollissement de la résine. Avantageusement, les cylindres ci-15 dessus sont refroidis, par exemple par circulation d'eau, à une température inférieure à 40°C, de préférence inférieure à 30°C, de manière à éviter tout collage parasite de la composition sur les parois du mélangeur.

20 Il est possible de mettre directement en forme le masterbatch en sortie du dispositif d'extrusion (20) pour faciliter son transport et/ou sa mise en place dans le mélangeur externe. On peut aussi utiliser une alimentation en continu du mélangeur externe à cylindres.

25 Grâce au dispositif spécifique et au procédé préférentiels décrits ci-dessus, il est possible de préparer la composition de l'invention dans des conditions industrielles satisfaisantes, sans risque de pollution des outils due à un collage parasite de la composition sur les parois des mélangeurs.

I-3. Utilisation de la composition auto-obturante comme couche anti-crevaison

30 La composition ou matière auto-obturante précédemment décrite est un composé solide (à 23°C) et élastique, qui se caractérise notamment, grâce à sa formulation spécifique, par une très grande souplesse et haute déformabilité.

35 Elle peut être utilisée comme couche anti-crevaison dans tout type d'objet "pneumatique", c'est-à-dire, par définition, tout objet qui prend sa forme utilisable quand on le gonfle d'air.

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.

Elle est particulièrement bien adaptée à une utilisation comme couche anti-crevaison 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, ou non automobile tel que vélo.

5

Une telle couche anti-crevaison est préférentiellement disposée sur la paroi interne de l'objet pneumatique, la recouvrant totalement ou au moins en partie, mais elle peut être également intégrée complètement à sa structure interne.

10 L'épaisseur de la couche anti-crevaison est préférentiellement supérieure à 0,3 mm, plus préférentiellement comprise entre 0,5 mm et 10 mm (en particulier entre 1 et 5 mm).

On comprendra aisément que, selon les domaines d'application spécifiques, les dimensions et les pressions en jeu, le mode de mise en œuvre de l'invention peut varier, la couche anti-crevaison comportant alors plusieurs gammes d'épaisseur préférentielles. Ainsi par exemple, 15 pour des bandages pneumatiques de type tourisme, elle peut avoir une épaisseur d'au moins 0,5 mm, préférentiellement comprise entre 1 et 5 mm. Selon un autre exemple, pour des bandages pneumatiques de véhicules poids lourds ou agricole, l'épaisseur préférentielle peut se situer entre 1 et 6 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 20 situer entre 2 et 10 mm. Enfin, selon un autre exemple, pour des bandages pneumatiques de vélo, l'épaisseur préférentielle peut se situer entre 0,4 et 2 mm.

La composition auto-obturante ici décrite a l'avantage de ne présenter, dans une très large 25 gamme de températures d'utilisation des bandages pneumatiques, pratiquement aucune pénalisation en termes de résistance au roulement par rapport à un bandage pneumatique ne comportant pas une telle couche auto-obturante. Comparativement aux compositions auto-obturantes usuelles, sont notamment réduits les risques d'un fluage excessif lors d'une utilisation à température relativement élevée (typiquement supérieure à 60°C), fréquemment 30 rencontrée lors de l'utilisation de certains bandages pneumatiques.

Bien entendu, l'invention s'applique aux cas où la composition auto-obturante précédemment décrite est utilisée dans un bandage ou tout autre objet pneumatique sans être nécessairement combinée à une couche étanche à l'air.

Toutefois, selon un mode particulier et préférentiel de réalisation de l'invention, la 35 composition auto-obturante est associée à au moins une seconde couche étanche à l'air, pour constituer un produit stratifié multi-couches, auto-obturant et étanche à l'air, utilisable notamment comme paroi interne d'un objet pneumatique tel qu'un bandage pneumatique.

40

La seconde couche du stratifié peut comporter tout type de matériau susceptible de remplir la fonction de film étanche à l'air (ou plus généralement aux gaz), qu'il s'agisse par exemple d'un matériau métallique ou d'un matériau polymère. De préférence, cette couche étanche à l'air a une épaisseur supérieure à 0,05 mm, plus préférentiellement comprise entre 0,05 et 5 6 mm (par exemple de 0,1 à 2 mm).

Selon un mode de réalisation préférentiel, cette seconde couche étanche à l'air comporte une composition de caoutchouc butyl. Par caoutchouc butyl, doit être entendu de manière connue un copolymère d'isobutylène et d'isoprène (en abrégé IIR), ainsi que les versions halogénées, 10 de préférence chlorées ou bromées, de ce type de copolymère. De préférence, le caoutchouc butyl est un caoutchouc butyl halogéné ou un coupage de butyls halogéné et non halogéné. Le caoutchouc butyl peut être utilisé seul ou en association avec un ou plusieurs autre(s) élastomère(s), notamment élastomères diénique(s) tels que par exemple du caoutchouc naturel ou un polyisoprène synthétique. La composition étanche à l'air comporte par ailleurs 15 les divers additifs usuellement présents dans les couches étanches à l'air connues de l'homme du métier, tels que des charges renforçantes comme le noir de carbone, des charges lamellaires améliorant l'étanchéité (par exemple des phyllosilicates tels que kaolin, talc, mica, argiles ou argiles modifiées ("*organo clays*")), des agents de protection tels que anti-oxydants ou anti-ozonants, un système de réticulation (par exemple à base de soufre ou de peroxyde), 20 divers agents de mise en œuvre ou autres stabilisants.

Les deux couches du stratifié ci-dessus peuvent être assemblées par tout moyen approprié, par exemple par un simple traitement thermique, de préférence sous pression (par exemple quelques min à 150°C sous 16 bars), à l'aide de divers agents adhésifs ou encore en 25 intercalant une troisième couche adhésive solidarisant les deux autres.

II. EXEMPLE DE REALISATION DE L'INVENTION

30

La composition auto-obturante et le stratifié multicouches décrits précédemment sont avantageusement utilisables dans les bandages pneumatiques de tous types de véhicules, en particulier dans les bandages pour véhicules tourisme susceptibles de rouler à très haute vitesse ou les bandages pour véhicules industriels tels que Poids-lourd susceptibles de rouler 35 et fonctionner sous des conditions de températures internes particulièrement élevées.

A titre d'exemple, la figure 1 annexée représente de manière très schématique (sans respect d'une échelle spécifique), une coupe radiale d'un bandage pneumatique conforme à l'invention.

40

Ce bandage pneumatique 1 comporte un sommet 2 renforcé par une armature de sommet ou ceinture 6, deux flancs 3 et deux bourrelets 4, chacun de ces bourrelets 4 étant renforcé avec une tringle 5. Le sommet 2 est surmonté d'une bande de roulement non représentée sur cette figure schématique. Une armature de carcasse 7 est enroulée autour des deux tringles 5 dans 5 chaque bourrelet 4, le retournement 8 de cette armature 7 étant par exemple disposé vers l'extérieur du pneumatique 1 qui est ici représenté monté sur sa jante 9. L'armature de carcasse 7 est de manière connue en soi constituée d'au moins une nappe renforcée par des câbles dits "radiaux", par exemple textiles ou métalliques, c'est-à-dire que ces câbles sont disposés pratiquement parallèles les uns aux autres et s'étendent d'un bourrelet à l'autre de 10 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).

Le bandage pneumatique 1 est caractérisé en ce que sa paroi interne comporte un stratifié 15 multi-couches (10) comportant au moins deux couches (10a, 10b), auto-obturant grâce à sa première couche (10a) et étanche à l'air grâce à sa seconde couche (10b).

Conformément à un mode de réalisation préférentiel de l'invention, les deux couches (10a, 20 10b) couvrent substantiellement toute la paroi interne du bandage pneumatique, se prolongeant d'un flanc à l'autre, au moins jusqu'au niveau du crochet de jante lorsque le bandage pneumatique est en position montée. Selon d'autres modes de réalisation possibles, la couche 10a pourrait toutefois recouvrir uniquement une partie de la zone étanche à l'air (couche 10b), par exemple seulement la zone sommet du bandage pneumatique ou s'étendre au moins de la zone sommet jusqu'aux épaules ou jusqu'à mi-flanc (équateur) dudit bandage.

25 Selon un autre mode de réalisation préférentiel, le stratifié est disposé de telle manière que la première couche (10a) auto-obturante soit radialement la plus externe dans le bandage pneumatique, par rapport à l'autre couche (10b), comme schématisé sur la figure annexée. En d'autres termes, la couche (10a) auto-obturante recouvre la couche (10b) étanche à l'air du côté de la cavité interne 11 du bandage pneumatique 1. Un autre mode de réalisation possible est celui où cette couche (10a) est radialement la plus interne, disposée alors entre la couche étanche (10b) et le reste de la structure du bandage 1.

35 Dans cet exemple, la couche 10b (d'épaisseur 0,7 à 0,8 mm) est à base de caoutchouc butyl, présente une formulation conventionnelle pour une "gomme intérieure" ("*inner liner*") qui définit usuellement, dans un bandage pneumatique conventionnel, la face radialement interne dudit bandage destinée à protéger l'armature de carcasse de la diffusion d'air provenant de l'espace intérieur au bandage. Cette couche 10b étanche à l'air permet donc le gonflement et le maintien sous pression du bandage 1 ; ses propriétés d'étanchéité lui permettent de garantir 40 un taux de perte de pression relativement faible, permettant de maintenir le bandage gonflé,

en état de fonctionnement normal, pendant une durée suffisante, normalement de plusieurs semaines ou plusieurs mois.

La couche 10a est quant à elle constituée d'une composition auto-obturante conforme à l'invention comportant les deux constituants essentiels que sont du caoutchouc naturel (100 pce) et une résine hydrocarbonée "Escorez 2101" de la société Exxon Mobil (point de ramollissement égal à environ 90°C) à un taux pondéral d'environ 50 pce ; elle comporte en outre une très faible quantité (1 pce) de noir de carbone (N772).

La composition auto-obturante ci-dessus a été préparée à l'aide d'une extrudeuse mono-vis ($L/D = 40$) telle que schématisée à la figure 2 (déjà commentée précédemment) ; le mélange des deux constituants de base (NR et résine) a été réalisé à une température (comprise entre 100 et 130°C) supérieure à la température de ramollissement de la résine. L'extrudeuse utilisée comportait deux alimentations (trémies) différentes (NR d'une part, résine d'autre part) et une pompe d'injection liquide sous pression pour la résine (injectée à une température de 130°C environ) ; quand l'élastomère et la résine sont ainsi intimement mélangés, on a constaté que le pouvoir collant parasite de la composition diminuait de manière très significative.

L'extrudeuse ci-dessus était pourvue d'une filière permettant d'extruder le masterbatch aux dimensions voulues vers un mélangeur externe à cylindres, pour incorporation finale des autres constituants, à savoir le système de vulcanisation à base de soufre (par exemple 0,5 ou 1,2 pce) et DPG (par exemple 0,3 pce) et du noir de carbone (à un taux de 1 pce), à basse température maintenue à une valeur inférieure à +30°C (refroidissement des cylindres par circulation d'eau).

La couche 10a, disposée donc entre la couche 10b et la cavité 11 du pneumatique, permet de procurer au pneumatique une protection efficace contre les pertes de pression dues aux perforations accidentelles, en permettant l'obturation automatique de ces perforations.

Si un corps étranger tel qu'un clou traverse la structure de l'objet pneumatique, par exemple une paroi telle qu'un flanc 3 ou le sommet 6 du bandage pneumatique 1, la composition servant de couche auto-obturante subit plusieurs contraintes. En réaction à ces contraintes, et grâce à ses propriétés avantageuses de déformabilité et d'élasticité, ladite composition crée une zone de contact étanche tout autour du corps. Peu importe que le contour ou profil de ce dernier soit uniforme ou régulier, la souplesse de la composition auto-obturante permet à cette dernière de s'immiscer dans des ouvertures de taille minime. Cette interaction entre la composition auto-obturante et le corps étranger confère une étanchéité à la zone affectée par ce dernier.

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

Le pneumatique pourvu de sa couche anti-crevaison (10a) tel que décrit ci-dessus peut être réalisé avant ou après vulcanisation (ou cuisson).

Dans le premier cas (i.e., avant cuisson du bandage pneumatique), la composition auto-obturante est simplement appliquée de façon conventionnelle à l'endroit souhaité, pour formation de la couche 10a. La vulcanisation est ensuite effectuée classiquement.

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 composition auto-obturante directement sur un tambour de confection, sous la forme d'une couche ("skim") d'épaisseur adaptée (par exemple 2 à 6 mm), avant de recouvrir cette dernière avec la couche étanche à l'air puis le reste de la structure du bandage pneumatique, selon des techniques de fabrication bien connues de l'homme du métier. Ce type de procédé permet en outre de réaliser aisément le second mode de réalisation dans lequel la couche d'étanchéité 10b serait radialement la plus externe.

Dans le second cas (i.e., après cuisson du bandage pneumatique), la composition auto-obturante est appliquée à l'intérieur du bandage pneumatique cuit par tout moyen approprié, par exemple par collage, par pulvérisation ou encore extrusion et soufflage d'un film d'épaisseur appropriée.

Lors d'essais, des bandages pneumatiques de type tourisme, de dimension 205/55 R16 "marque Michelin, Energy 3" ont été testés. La paroi interne des pneumatiques (comportant déjà la couche étanche à l'air 10b) a été recouverte par la couche auto-obturante (10a) précédemment décrite, d'une épaisseur de 3 mm, puis les pneumatiques vulcanisés.

Sur un des bandages pneumatiques monté et gonflé, cinq perforations de 5 mm de diamètre ont été réalisées, à travers la bande de roulement et le bloc sommet d'une part, les flancs d'autre part, à l'aide de poinçons qui ont été immédiatement retirés.

De manière inattendue, ce bandage a résisté à un roulage sur volant à 150 km/h, sous une charge nominale de 400 kg, sans perte de pression pendant plus de 1 500 km, distance au-delà de laquelle le roulage a été stoppé.

- 5 Sur un autre bandage pneumatique, on a procédé de la même façon en laissant cette fois en place les objets perforants, pendant une semaine. Le même excellent résultat a été obtenu.

Sans composition auto-obturante et dans les mêmes conditions que ci-dessus, le bandage pneumatique ainsi perforé perd sa pression en moins d'une minute, devenant totalement
10 inapte au roulage.

REVENDICATIONS

- 5 1. Composition d'élastomère auto-obturante, utilisable notamment comme couche anti-crevaison dans un objet pneumatique, comportant au moins :
- 10 - à titre d'élastomère majoritaire, un élastomère diénique insaturé ;
 - entre 30 et 90 pce d'une résine hydrocarbonée ;
 - 0 à moins de 30 pce d'une charge.
- 15 2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle l'élastomère diénique insaturé est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse, les copolymères de butadiènes, les copolymères d'isoprène et les mélanges de tels élastomères.
- 20 3. Composition selon la revendication 2, dans laquelle l'élastomère diénique insaturé est un élastomère isoprénique, de préférence choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse et les mélanges de tels élastomères.
- 25 4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle le taux d'élastomère diénique insaturé est supérieur à 50 pce, de préférence supérieur à 70 pce.
- 30 5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle l'élastomère isoprénique, de préférence du caoutchouc naturel, est le seul élastomère de la composition.
- 35 6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle la masse moléculaire moyenne en nombre de l'élastomère diénique est comprise entre 100 000 et 5 000 000 g/mol.
- 40 7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle le taux de résine hydrocarbonée est compris dans un domaine de 45 à 75 pce.
- 35 8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle la résine hydrocarbonée présente une Tg (température de transition vitreuse) qui est supérieure à 0°C, de préférence supérieure à +20°C.
- 40 9. Composition selon la revendication 8, dans laquelle la résine hydrocarbonée présente une Tg comprise entre +25 et +100°C.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans laquelle la masse moléculaire moyenne en nombre de la résine hydrocarbonée est comprise entre 400 et 2 000 g/mol.

5

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans laquelle la résine hydrocarbonée est choisie dans le groupe constitué par les résines d'homopolymère ou copolymère de cyclopentadiène (CPD), les résines d'homopolymère ou copolymère de dicyclopentadiène (DCPD), les résines d'homopolymère ou copolymère terpène, les résines d'homopolymère ou copolymère de coupe C5, et les mélanges de ces résines.

10

12. Composition selon la revendication 11, dans laquelle la résine hydrocarbonée est choisie dans le groupe constitué par les résines d'homopolymère (D)CPD, les résines de copolymère (D)CPD/ styrène, les résines de polylimonène, les résines de copolymère limonène/ styrène, les résines de copolymère limonène/ D(CPD), les résines de copolymère coupe C5/ styrène, les résines de copolymère coupe C5/ coupe C9, et les mélanges de ces résines.

15

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, comportant 0 à moins de 20 pce, de préférence 0 à moins de 10 pce de charge.

20

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, comportant à titre de charge renforçante du noir de carbone.

25

15. Composition selon la revendication 13 ou 14, comportant moins de 5 pce, de préférence moins de 2 pce de noir de carbone.

30

16. Composition selon la revendication 15, comportant entre 0,5 et 2 pce de noir de carbone.

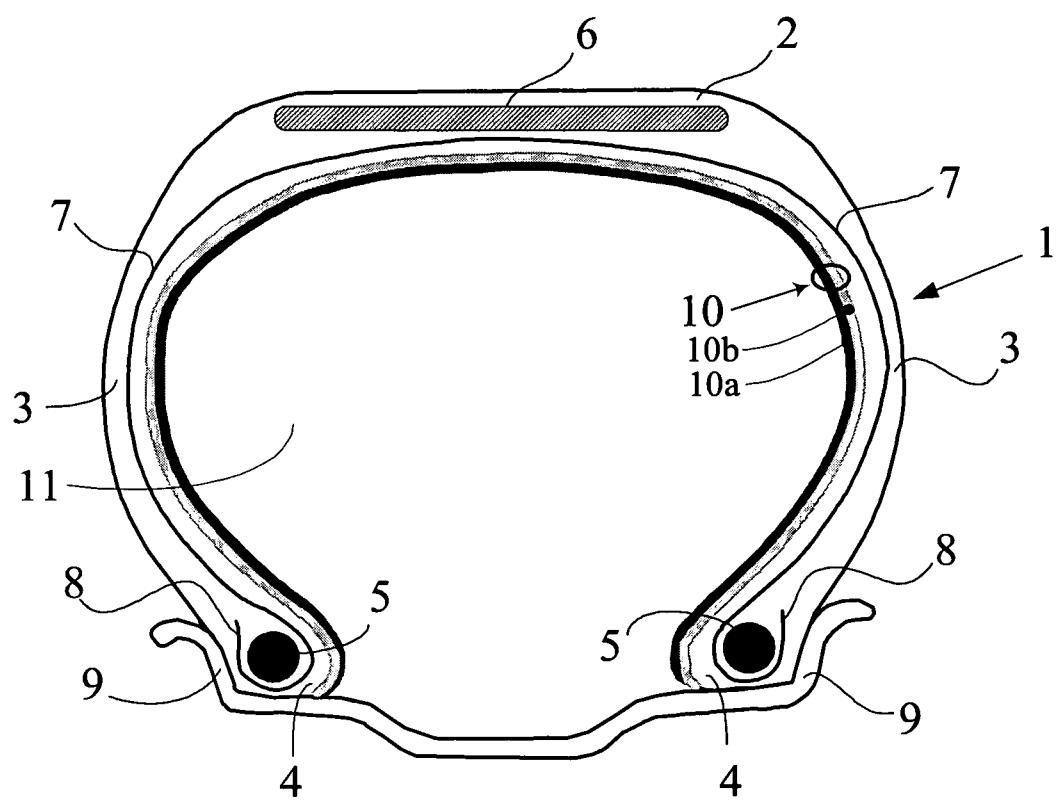
17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, comportant en outre un système de vulcanisation.

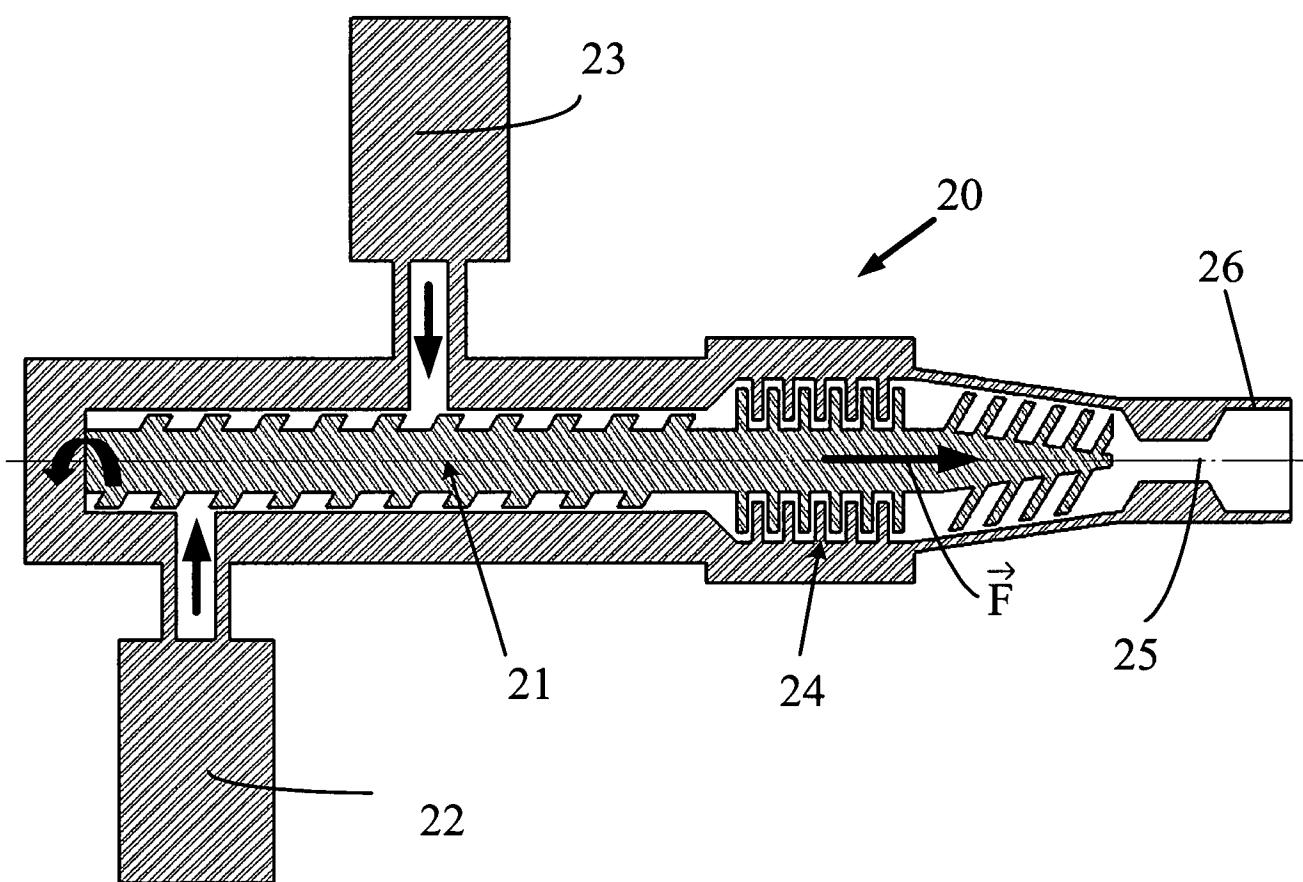
35

18. Composition selon la revendication 17, dans laquelle le système de vulcanisation est à base de soufre et d'un dérivé guanidique.

19. Composition selon la revendication 18, dans laquelle le dérivé guanidique est la diphenylguanidine (DPG).

20. Composition selon la revendication 18 ou 19, dans laquelle le système de vulcanisation comporte entre 0,1 et 1,5 pce de soufre et entre 0 et 1,5 pce de dérivé guanidique.
21. Composition selon la revendication 20, dans laquelle le système de vulcanisation comporte entre 0,2 et 1,2 pce de soufre et entre 0 et 1,0 pce de dérivé guanidique.
5
22. Objet pneumatique pourvu d'une couche anti-crevaison, ladite couche comprenant, à titre de composition auto-obturante, une composition élastomère selon l'une quelconque des revendications 1 à 21.
10
23. Objet selon la revendication 22, dans lequel la composition auto-obturante est utilisée sous la forme d'une couche anti-crevaison dont l'épaisseur est supérieure à 0,3 mm.
24. Objet selon la revendication 23, dans lequel la couche anti-crevaison a une épaisseur comprise entre 0,5 mm et 10 mm.
15
25. Objet selon l'une quelconque des revendications 22 à 24, dans lequel la couche anti-crevaison est déposée sur la paroi interne de l'objet pneumatique.
26. Objet selon l'une quelconque des revendications 22 à 25, dans lequel l'objet pneumatique est un objet en caoutchouc.
20
27. Objet selon la revendication 26, dans lequel l'objet pneumatique est un bandage pneumatique.
28. Objet selon l'une quelconque des revendications 22 à 27, dans lequel la couche anti-crevaison est associée à une couche étanche à l'air constituant ainsi un stratifié auto-obturant et étanche à l'air.
25
29. Objet selon la revendication 28, dans lequel la couche étanche à l'air est à base de caoutchouc butyl.
30

1/2**Fig. 1**

2/2Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/005242

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER	INV. B29C73/16	B29C73/20	B60C1/00	B60C19/12
--	----------------	-----------	----------	-----------

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)
B29C

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)

EP0-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2006/194898 A1 (SANDA JOSEPH C JR [US]) 31 August 2006 (2006-08-31) abstract paragraph [0006] – paragraph [0007] paragraph [0012] – paragraph [0019] paragraph [0024] – paragraph [0025] claims 1,4,6 figure	1-29
X	US 2006/111494 A1 (CEGELSKI STEVEN C [US]) 25 May 2006 (2006-05-25) paragraph [0022] claims 1-8 claims 12-14	1-21 -/-

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

9 octobre 2009

Date of mailing of the international search report

20/10/2009

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

Fageot, Philippe

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/005242

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 877 348 A (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 5 May 2006 (2006-05-05) page 1, line 5 – line 24 page 2, line 8 – line 14 page 2, line 35 – page 3, line 13 page 6, line 9 – line 35 page 8, line 6 – line 16 page 9, line 17 – line 23 page 11, line 32 – page 12, line 24 -----	1-29
X	FR 2 866 028 A (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 12 August 2005 (2005-08-12) page 1, line 5 – line 24 page 2, line 1 – line 7 page 2, line 28 – line 45 page 6, line 28 – line 35 page 8, line 18 – line 28 page 11, line 32 – page 12, line 24 -----	1-29
X	US 4 919 183 A (DOBSON ROBERT L [US]) 24 April 1990 (1990-04-24) column 1, line 8 – line 12 column 1, line 48 – line 65 figure 1 -----	1-29

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/005242

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 2006194898	A1 31-08-2006	NONE		
US 2006111494	A1 25-05-2006	BR PI0518297 A2 CA 2588720 A1 CN 101107305 A EP 1836249 A2 JP 2008520818 T WO 2006058104 A2		11-11-2008 01-06-2006 16-01-2008 26-09-2007 19-06-2008 01-06-2006
FR 2877348	A 05-05-2006	BR PI0518069 A CN 101084267 A EP 1828302 A1 WO 2006061064 A1 JP 2008518065 T KR 20070085482 A US 2008009564 A1		28-10-2008 05-12-2007 05-09-2007 15-06-2006 29-05-2008 27-08-2007 10-01-2008
FR 2866028	A 12-08-2005	AT 407177 T BR PI0507641 A CA 2554533 A1 CN 1918225 A EP 1730229 A1 WO 2005087859 A1 ES 2313303 T3 JP 2007522299 T KR 20060134978 A US 2008156404 A1		15-09-2008 10-07-2007 22-09-2005 21-02-2007 13-12-2006 22-09-2005 01-03-2009 09-08-2007 28-12-2006 03-07-2008
US 4919183	A 24-04-1990	NONE		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale n°

PCT/EP2009/005242

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. B29C73/16 B29C73/20 B60C1/00 B60C19/12

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)
B29C

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

C. DOCUMENTS CONSIDERÉS COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2006/194898 A1 (SANDA JOSEPH C JR [US]) 31 août 2006 (2006-08-31) abrégé alinéa [0006] - alinéa [0007] alinéa [0012] - alinéa [0019] alinéa [0024] - alinéa [0025] revendications 1,4,6 figure ----- X US 2006/111494 A1 (CEGELSKI STEVEN C [US]) 25 mai 2006 (2006-05-25) alinéa [0022] revendications 1-8 revendications 12-14 ----- -/-	1-29 1-21

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *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)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *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
- *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
- *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
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

9 octobre 2009

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

20/10/2009

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

Fageot, Philippe

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2009/005242

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	FR 2 877 348 A (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 5 mai 2006 (2006-05-05) page 1, ligne 5 - ligne 24 page 2, ligne 8 - ligne 14 page 2, ligne 35 - page 3, ligne 13 page 6, ligne 9 - ligne 35 page 8, ligne 6 - ligne 16 page 9, ligne 17 - ligne 23 page 11, ligne 32 - page 12, ligne 24 -----	1-29
X	FR 2 866 028 A (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 12 août 2005 (2005-08-12) page 1, ligne 5 - ligne 24 page 2, ligne 1 - ligne 7 page 2, ligne 28 - ligne 45 page 6, ligne 28 - ligne 35 page 8, ligne 18 - ligne 28 page 11, ligne 32 - page 12, ligne 24 -----	1-29
X	US 4 919 183 A (DOBSON ROBERT L [US]) 24 avril 1990 (1990-04-24) colonne 1, ligne 8 - ligne 12 colonne 1, ligne 48 - ligne 65 figure 1 -----	1-29

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2009/005242

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2006194898	A1	31-08-2006	AUCUN
US 2006111494	A1	25-05-2006	BR PI0518297 A2 CA 2588720 A1 01-06-2006 CN 101107305 A 16-01-2008 EP 1836249 A2 26-09-2007 JP 2008520818 T 19-06-2008 WO 2006058104 A2 01-06-2006
FR 2877348	A	05-05-2006	BR PI0518069 A 28-10-2008 CN 101084267 A 05-12-2007 EP 1828302 A1 05-09-2007 WO 2006061064 A1 15-06-2006 JP 2008518065 T 29-05-2008 KR 20070085482 A 27-08-2007 US 2008009564 A1 10-01-2008
FR 2866028	A	12-08-2005	AT 407177 T 15-09-2008 BR PI0507641 A 10-07-2007 CA 2554533 A1 22-09-2005 CN 1918225 A 21-02-2007 EP 1730229 A1 13-12-2006 WO 2005087859 A1 22-09-2005 ES 2313303 T3 01-03-2009 JP 2007522299 T 09-08-2007 KR 20060134978 A 28-12-2006 US 2008156404 A1 03-07-2008
US 4919183	A	24-04-1990	AUCUN