

(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
15 septembre 2016 (15.09.2016)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2016/142386 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
C08F 297/00 (2006.01) B60C 5/14 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) C08L 53/00 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2016/054930
- (22) Date de dépôt international :
8 mars 2016 (08.03.2016)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1551939 9 mars 2015 (09.03.2015) FR
- (71) Déposants : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN [FR/FR]; 12, cours Sablon, 63000 Clermont-Ferrand (FR). MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. [CH/CH]; Route Louis Braille 10, 1763 Granges-Paccot (CH).
- (72) Inventeurs : GREIVELDINGER, Marc; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR). CUSTODERO, Emmanuel; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR).
- (74) Mandataire : CASALONGA; Casalonga & Associés, 8, avenue Percier, 75008 Paris (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : TYRE OBJECT PROVIDED WITH AN ELASTOMER LAYER SEALED AGAINST INFLATION GASES MADE OF A THERMOPLASTIC ELASTOMER IN THE FORM OF AN (A-B-B)_n-B-C BLOCK COPOLYMER

(54) Titre : OBJET PNEUMATIQUE POURVU D'UNE COUCHE ELASTOMERE ETANCHE AUX GAZ DE GONFLAGE A BASE D'UN ELASTOMERE THERMOPLASTIQUE SOUS FORME D'UN COPOLYMER A BLOCS (A-b-B)_n-b-C

(57) Abstract : The invention relates to a tyre object provided with an elastomer layer sealed against inflation gases, said elastomer layer comprising as majority elastomer a thermoplastic elastomer in the form of a block copolymer which includes: a) an elastomer block comprising at least units from isobutylene, and having a glass transition temperature no higher than -20 °C; and b) one or more thermoplastic blocks, the one or more thermoplastic blocks each including at least one first block made up of units from at least one polymerisable monomer and at least one second block made up of units from β-pinene, the content of said units from β-pinene varying from 0.5 to 3 mol % relative to the number of moles of units of the block copolymer, said block copolymer having a mean molecular weight of 120 to 220 kg/mol. The invention also relates to a method for sealing a tyre object against inflation gases.

(57) Abrégé : L'invention concerne un objet pneumatique pourvu d'une couche élastomère étanche aux gaz de gonflage, ladite couche élastomère comportant à titre d'élastomère majoritaire un élastomère thermoplastique sous forme d'un copolymère à blocs qui comprend : a) un bloc élastomère comportant au moins des unités issues de l'isobutylène, et présentant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à -20°C, b) un ou plusieurs blocs thermoplastiques, le ou les blocs thermoplastiques comprenant chacun au moins un premier bloc constitué d'unités issues d'au moins un monomère polymérisable et au moins un deuxième bloc constitué d'unités issues du β-pinène, le taux desdites unités issues du β-pinène variant de 0,5 à 3 % en moles par rapport au nombre de moles d'unités du copolymère à blocs, ledit copolymère à blocs présentant une masse moléculaire moyenne en poids allant de 120 à 220 kg/mol. L'invention concerne également un procédé pour étanchéifier un objet pneumatique vis-à-vis des gaz de gonflage.



WO 2016/142386 A1

**OBJET PNEUMATIQUE POURVU D'UNE COUCHE
ELASTOMERE ETANCHE AUX GAZ DE GONFLAGE A BASE
D'UN ELASTOMERE THERMOPLASTIQUE SOUS FORME D'UN
COPOLYMERE A BLOCS (A-b-B)_n-b-C**

5

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

10

Plus particulièrement, la présente invention se rapporte à un objet pneumatique pourvu d'une couche élastomère étanche aux gaz de gonflage, ladite couche élastomère comportant à titre d'élastomère majoritaire un élastomère thermoplastique sous forme d'un copolymère à blocs particulier.

15

L'invention concerne également un procédé pour étanchéifier un objet pneumatique au moyen de la couche élastomère étanche aux gaz de gonflage telle que définie ci-dessus.

Enfin, l'invention concerne l'utilisation comme couche étanche aux gaz de gonflage, dans un objet pneumatique, d'une couche élastomère telle que définie ci-dessus.

20

Dans un bandage pneumatique conventionnel du type « tubeless » (c'est-à-dire sans chambre à air), la face radialement interne comporte une couche étanche à l'air (ou plus généralement à tout gaz de gonflage) qui permet le gonflement et le maintien sous pression du bandage pneumatique. Ses propriétés d'étanchéité lui permettent de garantir un taux de perte de pression relativement faible, permettant de maintenir le bandage gonflé en état de fonctionnement normal pendant une durée suffisante, normalement de plusieurs semaines ou plusieurs mois. Elle a également pour fonction de protéger l'armature de carcasse de la diffusion d'air provenant de l'espace intérieur au bandage.

25

30

Cette fonction de couche interne ou gomme « intérieure » (« inner liner ») étanche est aujourd'hui remplie par des compositions à base de caoutchouc butyle (copolymère d'isobutylène et d'isoprène),

35

reconnues depuis fort longtemps pour leurs excellentes propriétés d'étanchéité.

5 Toutefois, un inconvénient bien connu des compositions à base de caoutchouc butyle est qu'elles présentent des pertes hystérétiques importantes, qui plus est sur un spectre large de températures, inconvénient qui pénalise la résistance au roulement des bandages pneumatiques.

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

Les élastomères thermoplastiques du type SIBS (styrène-isobutylène-styrène) ont été développés afin d'améliorer les propriétés d'hystérèse des couches internes d'étanchéité les contenant. On peut notamment citer les demandes de brevet FR 08/57844 et FR 08/57845.

15 Cependant, l'utilisation de formulations à base de SIBS en tant que couche interne d'étanchéité présente des inconvénients.

20 D'une part, les couches internes d'étanchéité à base de SIBS présentent un manque d'adhésion aux autres composants de l'objet pneumatique et cela aussi bien à cru lors de la constitution du pneu que à cuit avec la nappe carcasse. En effet, l'absence de doubles liaisons dans l'élastomère thermoplastique le rend peu sensible à la co-vulcanisation avec la nappe carcasse lors de la cuisson.

25 D'autre part, les objets pneumatiques obtenus à partir de ces élastomères thermoplastiques présentent une tenue thermique limitée, ce qui s'exprime par l'impossibilité de déboîter l'objet pneumatique de la presse de cuisson à chaud sans arrachement de matière mais aussi par l'apparition de fluage de matières lors des tests d'endurance sollicitant d'un point de vue thermomécanique, comme les tests de roulage à grande vitesse.

30 Il existe donc un besoin de développer de nouveaux objets pneumatiques à base d'un élastomère thermoplastique utilisable comme couche interne d'étanchéité. Ces objets pneumatiques, tout en conservant de bonnes propriétés d'étanchéité, doivent aussi présenter

un bon compromis en termes d'adhésion et en termes de tenue thermique.

La demanderesse a maintenant découvert de manière
surprenante qu'un élastomère thermoplastique particulier sous forme
5 d'un copolymère à blocs qui comprend un bloc élastomère et un ou
plusieurs blocs thermoplastiques, ces derniers étant eux-mêmes sous
forme d'un copolymère à blocs dont un ou plusieurs blocs sont
constitués d'unités issues d'au moins un monomère polymérisable et
un ou plusieurs blocs sont constitués d'unités issues du β -pinène,
10 utilisable comme couche élastomère étanche au gaz de gonflage dans
un objet pneumatique, permettait d'obtenir un objet pneumatique
présentant une bonne étanchéité aux gaz de gonflage, ainsi qu'un bon
compromis en termes d'adhésion des éléments de l'objet pneumatique
entre eux et en termes de tenue thermique.

15 L'invention a donc pour objet un objet pneumatique pourvu
d'une couche élastomère étanche aux gaz de gonflage, ladite couche
élastomère comportant à titre d'élastomère majoritaire un élastomère
thermoplastique sous forme d'un copolymère à blocs qui comprend :

20 a) un bloc élastomère comportant au moins des unités issues
de l'isobutylène, et présentant une température de transition vitreuse
inférieure ou égale à -20°C ,

b) un ou plusieurs blocs thermoplastiques, le ou les blocs
thermoplastique comprenant chacun au moins un premier bloc
constitué d'unités issues d'au moins un monomère polymérisable et au
25 moins un deuxième bloc constitué d'unités issues du β -pinène, le taux
desdites unités issues du β -pinène variant de 0,5 à 3 % en moles par
rapport au nombre de moles d'unités du copolymère à blocs,

ledit copolymère à blocs présentant une masse moléculaire
moyenne en poids allant de 120 à 220 kg/mol.

30 L'introduction de β -pinène et sa teneur particulière notamment
permettent de conférer à la couche étanche dans l'objet pneumatique
de bonnes propriétés d'adhésion aussi bien à cru lors de la
conformation que à cuit avec les composants en caoutchouc qui lui
sont adjacents, en particulier avec la nappe carcasse.

La teneur particulière en β -pinène et la masse moléculaire moyenne en poids du copolymère à blocs notamment permettent de conférer à l'objet pneumatique une bonne tenue thermique notamment afin d'éviter l'arrachement de matière lorsque l'objet pneumatique est déboîté de la presse de cuisson mais aussi permet d'éviter le fluage de matière pendant son utilisation, en particulier lors des tests d'endurance sollicitant d'un point de vue thermomécanique.

L'invention a également pour objet un procédé pour étanchéifier un objet pneumatique vis-à-vis des gaz de gonflage, dans lequel on incorpore audit objet pneumatique lors de sa fabrication, ou on ajoute audit objet pneumatique après sa fabrication, une couche élastomère étanche aux gaz de gonflage telle que définie ci-dessus.

Enfin, l'invention a pour objet l'utilisation comme couche étanche aux gaz de gonflage, dans un objet pneumatique, d'une couche élastomère telle que définie ci-dessus.

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

Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) 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 valeurs allant de a jusqu'à b (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b).

Dans la présente demande, les termes « copolymère à blocs » et « élastomère thermoplastique » sont équivalents.

Dans la présente demande, par « majoritaire » en désignant un élastomère, on entend que cet élastomère est majoritaire parmi l'ensemble des autres élastomères présents dans la composition élastomérique ou la couche élastomérique, c'est-à-dire que cet élastomère représente plus de 50 % en poids de l'ensemble des

élastomères présents dans la composition élastomérique ou la couche élastomérique.

Dans la présente demande, on entend par « partie pour cent d'élastomère » ou « pce », la partie en poids d'un constituant pour 100 parties en poids du ou des élastomères c'est-à-dire du poids total du ou des élastomères, qu'ils soient thermoplastiques ou non thermoplastiques. Ainsi, un constituant à 60 pce signifiera par exemple 60 g de ce constituant pour 100 g d'élastomère.

Par bloc constitué d'unités issues d'au moins un monomère polymérisable, on entend que ce bloc comprend au moins une séquence de 5 unités issues d'au moins un monomère polymérisable.

Par bloc constitué d'unités issues du β -pinène, on entend que ce bloc comprend au moins une séquence de 3 unités issues du β -pinène.

Par bloc élastomère, on entend que ce bloc comprend au moins une séquence de 5 unités issues de l'isobutylène.

Ainsi, un premier objet de l'invention est un objet pneumatique pourvu d'une couche élastomère étanche aux gaz de gonflage, ladite couche élastomère comportant à titre d'élastomère majoritaire un élastomère thermoplastique sous forme d'un copolymère à blocs qui comprend :

a) un bloc élastomère comportant au moins des unités issues de l'isobutylène, et présentant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à -20°C ,

b) un ou plusieurs blocs thermoplastiques, le ou les blocs thermoplastiques comprenant chacun au moins un premier bloc constitué d'unités issues d'au moins un monomère polymérisable et au moins un deuxième bloc constitué d'unités issues du β -pinène, le taux desdites unités issues du β -pinène variant de 0,5 à 3 % en moles par rapport au nombre de moles d'unités du copolymère à blocs,

ledit copolymère à blocs présentant une masse moléculaire moyenne en poids allant de 120 à 220 kg/mol.

Les masses moléculaires moyennes en poids (M_w) et en nombre (M_n) du copolymère à blocs utilisable selon l'invention peuvent être

déterminées, de manière connue en soi, par GPC (pour « Gel Permeation Chromatography »).

L'unité GPC comprend quatre modules : « Waters 717 plus autosampler », « Waters 515 HPLC pump », « Water 2487 » et « Water 2414 ». Un échantillon de solution de 0,05 ml est injecté et passe à travers les colonnes (Shodex® GPC K-804 et Shodex® GPC K-802.5) grâce à un éluant (chloroforme) à un débit de 1,0 ml/mn à 35°C.

Dans la présente invention, la température de transition vitreuse (notée Tg) peut être mesurée par la méthode DMA (pour « dynamic mechanical analysis ») consistant à établir la courbe d'évolution du module élastique G' en fonction de la température. Selon cette méthode, la température de transition vitreuse correspond à la température à laquelle on observe l'intersection entre la droite tangente au plateau vitreux et la droite tangente à la zone de transition entre le plateau vitreux et le plateau caoutchoutique.

Ainsi, dans la présente description, sauf indication expresse différente, la température de transition vitreuse est définie comme la température à laquelle on observe l'intersection entre la droite tangente au plateau vitreux et la droite tangente à la zone de transition entre le plateau vitreux et le plateau caoutchoutique, lors du balayage en température d'un échantillon réticulé (taille de l'échantillon longueur : 6 mm, largeur : 5 mm, épaisseur : 2 mm) soumis à une sollicitation sinusoïdale (fréquence de 10 Hz). Comme indiqué précédemment, cette Tg est mesurée lors de la mesure des propriétés dynamiques, sur un viscoanalyseur (DVA 200 - IT Instrumental Control), selon la norme JIS K 6384 (Testing Methods for Dynamic Properties of Vulcanized Rubber and Thermoplastic Rubber).

Selon une première variante de l'invention, le copolymère à blocs présente une structure où le bloc élastomère est relié à une de ses extrémités à un bloc thermoplastique.

Dans un mode particulier de cette première variante, le copolymère à blocs présente une structure tribloc avec un bloc isobutylène (bloc élastomère), un bloc β -pinène et un bloc constitué d'unités issues d'au moins un monomère polymérisable.

Dans un premier sous-mode particulier de cette première variante, le copolymère à blocs présente une structure tribloc dans l'ordre suivant : bloc isobutylène/bloc β -pinène/bloc constitué d'unités issues d'au moins un monomère polymérisable.

5 Dans un second sous-mode particulier de cette première variante, le copolymère à blocs présente une structure tribloc dans l'ordre suivant : bloc isobutylène/bloc constitué d'unités issues d'au moins un monomère polymérisable/bloc β -pinène.

10 Selon une deuxième variante de l'invention, le copolymère à blocs présente une structure linéaire où le bloc élastomère est relié à chacune de ses extrémités à un bloc thermoplastique.

Dans un mode particulier de cette deuxième variante, le copolymère à blocs présente une structure à cinq blocs avec un bloc isobutylène (bloc élastomère) central et, à chaque extrémité du bloc isobutylène, un bloc β -pinène et un bloc constitué d'unités issues d'au moins un monomère polymérisable.

15 Dans un premier sous-mode particulier de cette deuxième variante, le copolymère à blocs présente une structure à cinq blocs dans l'ordre suivant : bloc constitué d'unités issues d'au moins un monomère polymérisable/bloc β -pinène/bloc isobutylène/bloc β -pinène/bloc constitué d'unités issues d'au moins un monomère polymérisable.

20 Dans un deuxième sous-mode particulier de cette deuxième variante, le copolymère à blocs présente une structure à cinq blocs dans l'ordre suivant : bloc β -pinène/bloc constitué d'unités issues d'au moins un monomère polymérisable/bloc isobutylène/bloc constitué d'unités issues d'au moins un monomère polymérisable/bloc β -pinène.

25 Selon une troisième variante de l'invention, le copolymère à blocs présente une structure étoilée, le bloc élastomère étant central et étant relié de 3 à 12 branches, chaque branche étant constituée d'un bloc thermoplastique. De préférence, le nombre de branches du copolymère à blocs varie de 3 à 6.

30 Selon une autre variante de l'invention, le copolymère à blocs se présente sous une forme branchée ou dendrimère. Le copolymère à

blocs se compose alors d'un élastomère branché ou dendrimérique et d'un bloc thermoplastique, situé à chacune des extrémités des branches de l'élastomère branché ou dendrimérique.

5 Le copolymère à blocs possède de préférence une température de transition vitreuse (T_g , mesurée par méthode DMA) inférieure à -20°C , plus préférentiellement inférieure à -40°C , et encore plus préférentiellement inférieure à -50°C . Une valeur de T_g supérieure à ces minimas peut diminuer les performances de la couche étanche lors d'une utilisation à très basse température.

10 Le copolymère à blocs utilisable dans la couche élastomère étanche de l'objet pneumatique selon l'invention présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 120 à 220 kg/mol.

De manière préférée, le copolymère à blocs présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 130 à 220 kg/mol.

15 De manière encore plus préférée, le copolymère à blocs présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 150 à 200 kg/mol.

20 En dessous du minimum indiqué, la cohésion entre les chaînes de l'élastomère risque d'être affectée. De plus, dans ce cas, une augmentation de la température d'usage risque d'affecter les propriétés mécaniques, notamment les propriétés à la rupture, avec pour conséquence une performance diminuée « à chaud ».

25 Par ailleurs, une masse moléculaire trop élevée peut être pénalisante pour la mise en œuvre de la couche étanche aux gaz, celle-ci pouvant s'avérer difficile, voire impossible.

30 Ainsi, on a constaté qu'une valeur de masse moléculaire moyenne en poids dans un domaine allant de 120 à 220 kg/mol est particulièrement bien adaptée, notamment lorsque le copolymère à blocs est utilisé dans une couche élastomère étanche aux gaz de gonflage destinée à un bandage pneumatique.

Le copolymère à blocs utilisable dans la couche élastomère étanche de l'objet pneumatique selon l'invention présente généralement un indice de polydispersité ($I_p = M_w/M_n$) inférieur ou

égal à 3, plus préférentiellement inférieur ou égal à 2, et encore plus préférentiellement inférieur ou égal à 1,5.

Pour rappel, le copolymère à blocs utilisable dans la couche élastomère étanche de l'objet pneumatique selon l'invention comprend
5 un bloc élastomère et un ou plusieurs blocs thermoplastiques.

Le bloc élastomère de ce copolymère à blocs comporte au moins des unités issues de l'isobutylène, et présente une température de transition vitreuse inférieure ou égale à -20°C (T_g , mesurée par méthode DMA).

10 De manière préférée, le bloc élastomère présente une température de transition vitreuse inférieure ou égale à -40°C , de préférence inférieure ou égale à -50°C .

Dans une variante préférée de l'invention, le bloc élastomère comprend en outre de 0,5 à 6 % en poids, de préférence de 1,5 à 5 %
15 en poids, par rapport au poids total du bloc élastomère, d'unités issues d'un ou plusieurs diènes conjugués.

Les diènes conjugués pouvant être copolymérisés avec l'isobutylène pour constituer le bloc élastomère sont des diènes conjugués en $\text{C}_4\text{-C}_{14}$. De préférence, ces diènes conjugués sont choisis
20 parmi l'isoprène, le 1,3-butadiène, le 1-méthylbutadiène, le 2-méthylbutadiène, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,4-diméthyl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2-méthyl-1,3-pentadiène, le 3-méthyl-1,3-pentadiène, le 4-méthyl-1,3-pentadiène, le 2,3-diméthyl-1,3-pentadiène, le 1,3-hexadiène, le 2-méthyl-1,3-hexadiène, le 3-méthyl-1,3-hexadiène, le 4-méthyl-1,3-hexadiène, le 5-méthyl-1,3-hexadiène, le 2,3-diméthyl-1,3-hexadiène, le 2,4-diméthyl-1,3-hexadiène, le 2,5-diméthyl-1,3-hexadiène, le 2-neopentylbutadiène, le 1,3-cyclopentadiène, le 1,3-cyclohexadiène, le 1-vinyl-1,3-cyclohexadiène et leur mélange. Plus préférentiellement, le diène conjugué est
25 l'isoprène ou un mélange contenant de l'isoprène.
30

De manière avantageuse, le bloc élastomère est halogéné.

Cette halogénéation permet d'augmenter la vitesse de cuisson de la couche élastomère comprenant le copolymère à blocs. Cette halogénéation permet d'améliorer la compatibilité du copolymère à

blocs avec les autres éléments constitutifs de la couche élastomère étanche aux gaz de gonflage. L'halogénéation se fait notamment au moyen de brome ou de chlore, préférentiellement du brome, sur les unités issues de diènes conjugués de la chaîne polymérique du bloc élastomère. Seule une partie de ces unités réagit avec l'halogène. Cette partie d'unités issues de diènes conjugués réactive doit néanmoins être telle que le taux d'unités issues de diènes conjugués n'ayant pas réagi avec l'halogène soit d'au moins 0,5 % en poids par rapport au poids du bloc élastomère.

Comme expliqué précédemment, le copolymère à blocs utilisable dans la couche élastomère étanche de l'objet pneumatique selon l'invention comprend aussi un ou plusieurs blocs thermoplastiques.

Le ou les blocs thermoplastiques de ce copolymère à blocs comprennent chacun au moins un premier bloc constitué d'unités issues d'au moins un monomère polymérisable et au moins un deuxième bloc constitué d'unités issues du β -pinène, le taux desdites unités issues du β -pinène variant de 0,5 à 3 % en moles par rapport au nombre de moles d'unités du copolymère à blocs.

De manière préférée, le ou les monomères polymérisables sont choisis parmi les monomères styréniques.

Par monomère styrénique, on entend dans la présente description, tout monomère à base de styrène, non substitué comme substitué.

On pourra notamment citer les monomères suivants : le styrène, les méthylstyrènes et notamment l'*o*-méthylstyrène, le *m*-méthylstyrène, le *p*-méthylstyrène, l' α -méthylstyrène, l' α -2-diméthylstyrène, l' α -4-diméthylstyrène et le diphényléthylène ; les butylstyrènes par exemple le *para*-tertio-butylstyrène ; les chlorostyrènes par exemple l'*o*-chlorostyrène, le *m*-chlorostyrène, le *p*-chlorostyrène, le 2,4-dichlorostyrène, le 2,6-dichlorostyrène et le 2,4,6-trichlorostyrène ; les bromostyrènes par exemple l'*o*-bromostyrène, le *m*-bromostyrène, le *p*-bromostyrène, le 2,4-dibromostyrène, le 2,6-dibromostyrène et le 2,4,6-tribromostyrène ; les

fluorostyrènes par exemple l'*o*-fluorostyrène, le *m*-fluorostyrène, le *p*-fluorostyrène, le 2,4-difluorostyrène, le 2,6-difluorostyrène et le 2,4,6-trifluorostyrène ; et le para-hydroxy-styrène.

De préférence, le ou les monomères styréniques utilisables
5 selon l'invention sont choisis parmi le styrène, l' α -méthylstyrène, le diphényléthylène, le *p*-méthylstyrène, le *p*-tertiobutylstyrène, le *p*-chlorostyrène et le *p*-fluorostyrène.

Le ou les monomères polymérisables peuvent aussi être choisis
parmi les monomères indéniques.

10 Par monomère indénique doit être entendu dans la présente description tout monomère à base d'indène, non substitué comme substitué. Parmi les indènes substitués peuvent être cités par exemple les alkyl indènes et les aryl indènes.

En tant que monomères polymérisables, on peut aussi citer les
15 composés suivants et leurs mélanges :

- l'acénaphtylène ; l'homme de l'art pourra par exemple se
référer à l'article de Z. Fodor et J.P. Kennedy, Polymer Bulletin 1992
29(6) 697-705 ;

20 - l'isoprène, conduisant alors à la formation d'un certain nombre d'unités polyisoprène 1,4-trans et d'unités cyclisées selon un processus intramoléculaire ; l'homme de l'art pourra par exemple se référer aux documents G. Kaszas, J.E. Puskas, P. Kennedy Applied Polymer Science (1990) 39(1) 119-144 et J.E. Puskas, G. Kaszas, J.P. Kennedy, Macromolecular Science, Chemistry A28 (1991) 65-80 ;

25 - les esters de l'acide acrylique, de l'acide crotonique, de l'acide sorbique, de l'acide méthacrylique, les dérivés de l'acrylamide, les dérivés du méthacrylamide, les dérivés de l'acrylonitrile, les dérivés du méthacrylonitrile et leurs mélanges ; on peut citer plus particulièrement, l'acrylate d'adamantyle, le crotonate d'adamantyle,
30 le sorbate d'adamantyle, l'acrylate de 4-biphénylyle, l'acrylate de tertio-butyle, l'acrylate de cyanométhyle, l'acrylate de 2-cyanoéthyle, l'acrylate de 2-cyanobutyle, l'acrylate de 2-cyanohexyle, l'acrylate de 2-cyanoheptyle, l'acrylate de 3,5-diméthyladamantyle, le crotonate de 3,5-diméthyladamantyle, l'acrylate d'isobornyle, l'acrylate de

pentachlorobenzyle, l'acrylate de pentafluorobenzyle, l'acrylate de pentachlorophényle, l'acrylate de pentafluorophényle, le méthacrylate d'adamantyle, le méthacrylate de 4-tert-butylcyclohexyle, le méthacrylate de tert-butyle, le méthacrylate de 4-tert-butylphényle, le méthacrylate de 4-cyanophényle, le méthacrylate de 4-cyanométhylphényle, le méthacrylate de cyclohexyle, le méthacrylate de 3,5-diméthyladamantyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de 3,3-diméthylbutyle, l'acide méthacrylique, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de phényle, le méthacrylate d'iso-bornyle, le méthacrylate de tétradécyle, le méthacrylate de triméthylsilyle, le méthacrylate de 2,3-xylényle, le méthacrylate de 2,6-xylényle, l'acrylamide, le N-sec-butylacrylamide, le N-tert-butylacrylamide, le N,N-diisopropylacrylamide, le N-1-méthylbutylacrylamide, le N-méthyl-N-phénylacrylamide, le morpholylacrylamide, le pipéridylacrylamide, le N-tert-butylméthacrylamide, le 4-butoxycarbonylphénylméthacrylamide, le 4-carboxyphénylméthacrylamide, le 4-méthoxycarbonylphénylméthacrylamide, le 4-éthoxycarbonylphénylméthacrylamide, le cyanoacrylate de butyle, le chloroacrylate de méthyle, le chloroacrylate d'éthyle, le chloroacrylate d'isopropyle, le chloroacrylate d'isobutyle, le chloroacrylate de cyclohexyle, le fluorométhacrylate de méthyle, le phénylacrylate de méthyle, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, et leurs mélanges.

De manière particulièrement préférée, le monomère polymérisable est le styrène.

Comme expliqué précédemment, le ou les blocs thermoplastiques de ce copolymère à blocs comprennent chacun au moins un premier bloc constitué d'unités issues d'au moins un monomère polymérisable et au moins un deuxième bloc constitué d'unités issues du β -pinène.

Le taux desdites unités issues du β -pinène varie de 0,5 à 3 % en moles par rapport au nombre de moles d'unités du copolymère à blocs.

En effet, pour un taux de β -pinène supérieur à 3 %, la tenue thermique de la couche étanche aux gaz de gonflage se dégrade. En

revanche, pour un taux de β -pinène inférieur à 0,5 %, l'effet bénéfique de la présence de β -pinène dans la couche étanche aux gaz de gonflage sur l'adhésion n'est quasiment pas perceptible.

5 De manière préférée, le taux d'unités issues du β -pinène varie de 1 à 2,5 % en moles, par rapport au nombre de moles d'unités du copolymère à blocs.

Le ou les blocs thermoplastiques représentent généralement de 5 à 30 % en poids, par rapport au poids total du copolymère à blocs.

10 De manière préférée, le ou les blocs thermoplastiques représentent de 10 à 20 % en poids, par rapport au poids total du copolymère à blocs.

Dans une première variante particulièrement préférée du copolymère à blocs utilisable selon l'invention, celui comprend

15 a) un bloc élastomère comportant au moins des unités issues de l'isobutylène, et présentant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à -20°C ,

20 b) un ou plusieurs blocs thermoplastiques, le ou les blocs thermoplastique comprenant chacun au moins un premier bloc constitué d'unités issues d'au moins un monomère polymérisable et au moins un deuxième bloc constitué d'unités issues du β -pinène, le taux desdites unités issues du β -pinène variant de 1 à 2,5 % en moles par rapport au nombre de moles d'unités du copolymère à blocs,

et ledit copolymère à blocs présentant une masse moléculaire moyenne en poids allant de 120 à 220 kg/mol.

25 Dans une deuxième variante particulièrement préférée du copolymère à blocs utilisable selon l'invention, celui comprend

a) un bloc élastomère comportant au moins des unités issues de l'isobutylène, et présentant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à -20°C ,

30 b) un ou plusieurs blocs thermoplastiques, le ou les blocs thermoplastique comprenant chacun au moins un premier bloc constitué d'unités issues d'au moins un monomère polymérisable et au moins un deuxième bloc constitué d'unités issues du β -pinène, le taux

desdites unités issues du β -pinène variant de 1 à 2,5 % en moles par rapport au nombre de moles d'unités du copolymère à blocs,

et ledit copolymère à blocs présentant une masse moléculaire moyenne en poids allant de 130 à 220 kg/mol.

5 Dans une troisième variante particulièrement préférée du copolymère à blocs utilisable selon l'invention, celui comprend

a) un bloc élastomère comportant au moins des unités issues de l'isobutylène, et présentant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à -20°C ,

10 b) un ou plusieurs blocs thermoplastiques, le ou les blocs thermoplastique comprenant chacun au moins un premier bloc constitué d'unités issues d'au moins un monomère polymérisable et au moins un deuxième bloc constitué d'unités issues du β -pinène, le taux desdites unités issues du β -pinène variant de 1 à 2,5 % en moles par rapport au nombre de moles d'unités du copolymère à blocs,

15 ledit copolymère à blocs présentant une masse moléculaire moyenne en poids allant de 150 à 200 kg/mol.

Dans une quatrième variante particulièrement préférée du copolymère à blocs utilisable selon l'invention, celui comprend

20 a) un bloc élastomère comportant au moins des unités issues de l'isobutylène, et présentant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à -20°C ,

b) un ou plusieurs blocs thermoplastiques, le ou les blocs thermoplastique comprenant chacun au moins un premier bloc constitué d'unités issues d'au moins un monomère polymérisable et au moins un deuxième bloc constitué d'unités issues du β -pinène, le taux desdites unités issues du β -pinène variant de 0,5 à 3 % en moles par rapport au nombre de moles d'unités du copolymère à blocs,

25 ledit copolymère à blocs présentant une masse moléculaire moyenne en poids allant de 130 à 220 kg/mol,

30 et le ou lesdits blocs thermoplastiques représentant de 10 à 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Dans une cinquième variante particulièrement préférée du copolymère à blocs utilisable selon l'invention, celui comprend

a) un bloc élastomère comportant au moins des unités issues de l'isobutylène, et présentant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à -20°C ,

5 b) un ou plusieurs blocs thermoplastiques, le ou les blocs thermoplastique comprenant chacun au moins un premier bloc constitué d'unités issues d'au moins un monomère polymérisable et au moins un deuxième bloc constitué d'unités issues du β -pinène, le taux desdites unités issues du β -pinène variant de 0,5 à 3 % en moles par rapport au nombre de moles d'unités du copolymère à blocs,

10 ledit copolymère à blocs présentant une masse moléculaire moyenne en poids allant de 150 à 200 kg/mol.

et le ou lesdits blocs thermoplastiques représentant de 10 à 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

15 Le copolymère à blocs utilisable selon l'invention confère à la composition étanche aux gaz de gonflage qui le contient une forte capacité d'adhésion sur les composants en caoutchouc de l'objet pneumatique, notamment bandage pneumatique, qui lui sont adjacents.

20 En outre, ce copolymère à blocs, malgré sa nature thermoplastique, confère à la composition étanche aux gaz qui le contient une bonne cohésion à chaud du matériau, notamment à des températures allant de 150 à 200°C . Ces températures correspondent aux températures de cuisson de bandages pneumatiques. Cette cohésion à haute température permet un démoulage à chaud de ces pneumatiques sans altérer l'intégrité de la composition étanche aux gaz contenant le
25 copolymère à blocs particulier.

30 Aussi, le copolymère à blocs utilisables selon l'invention permet-il, de manière surprenante, de satisfaire un compromis de propriétés, souvent antinomiques, de cohésion à chaud de la composition qui le contient et d'adhésion de celle-ci sur les composants de caoutchouc qui lui sont adjacents dans l'objet pneumatique. Ce compromis de propriétés est atteint tout en conservant les propriétés d'étanchéité et l'aptitude à la mise en œuvre de la composition comprenant ce copolymère à blocs, ainsi qu'en conférant des propriétés d'hystérèse améliorées (comparé au

caoutchouc butyle) en tant que gomme intérieure pour bandage pneumatique.

5 Le copolymère à blocs utilisable dans la couche élastomère étanche de l'objet pneumatique selon l'invention peut être préparé par des procédés de synthèse connus en soi et décrits dans la littérature, notamment celle citée dans la présentation de l'état de la technique de la présente description. L'homme du métier saura choisir les conditions de polymérisation adéquates et réguler les différents paramètres des procédés de polymérisation afin d'aboutir aux caractéristiques spécifiques de structure du copolymère à blocs utilisable selon l'invention.

10 Notamment, plusieurs stratégies de synthèse peuvent être mises en œuvre en vue de préparer le copolymère à blocs utilisable selon l'invention.

15 Une première stratégie consiste en une première étape de synthèse du bloc élastomère par polymérisation cationique vivante des monomères à polymériser au moyen d'un amorceur monofonctionnel, difonctionnel ou polyfonctionnel connu de l'homme de l'art, suivie d'une deuxième étape de synthèse du ou des blocs thermoplastiques par polymérisation soit d'au moins un monomère polymérisable ou soit d'un monomère de β -pinène, puis d'une troisième étape de synthèse du ou des blocs thermoplastiques par polymérisation respectivement soit d'un monomère de β -pinène ou soit d'au moins un monomère polymérisable, sur le bloc vivant issu de la deuxième étape.

25

Ainsi, ces trois étapes sont consécutives, ce qui se traduit par l'ajout séquentiel :

- des monomères à polymériser pour la préparation du bloc élastomère : de l'isobutylène seul ou en mélange avec un ou plusieurs monomères diènes conjugués ;
- d'un ou des monomères polymérisables ou du β -pinène,
- du β -pinène ou d'un ou des monomères polymérisables.

30 A chaque étape, le ou les monomères à polymériser peuvent ou non être ajoutés sous la forme d'une solution dans un solvant tel que

décrit ci-après, en présence ou non d'un acide ou d'une base de Lewis tels que décrits ci-après.

Chacune de ces étapes peut être réalisée dans un même réacteur ou dans deux ou trois réacteurs de polymérisation différents. A titre
5 préférentiel, ces deux étapes sont réalisées dans un seul et unique réacteur (synthèse en « one-pot »).

La polymérisation cationique vivante s'effectue classiquement en moyen d'un amorceur et éventuellement d'un acide de Lewis jouant le rôle de co-amorceur afin de former in situ un carbocation.
10 Habituellement sont ajoutés des composés électro-donneurs afin de conférer à la polymérisation un caractère vivant.

A titre d'illustration, les amorceurs monofonctionnels, difonctionnels ou polyfonctionnels utilisables pour la préparation du copolymère à blocs utilisable selon l'invention peuvent être choisis
15 parmi le (2-méthoxy-2-propyl)-benzène (éther de cumylméthyle), le (2-chloro-2-propyl)-benzène (chlorure de cumyle), le (2-hydroxy-2-propyl)-benzène, le (2-acétoxy-2-propyl)-benzène, le 1,4-di(2-méthoxy-2-propyl)-benzène (ou éther de dicumylméthyle), le 1,3,5-tri(2-méthoxy-2-propyl)-benzène (ou éther de tricumylméthyle), le
20 1,4-di(2-chloro-2-propyl)-benzène (ou chlorure de dicumyle), le 1,3,5-tri(2-chloro-2-propyl)-benzène (ou chlorure de tricumyle), le 1,4-di(2-hydroxy-2-propyl)-benzène, le 1,3,5-tri(2-hydroxy-2-propyl)-benzène, le 1,4-di(2-acétoxy-2-propyl)-benzène, le 1,3,5-tri(2-acétoxy-2-propyl)-benzène, le 2,6-dichloro-2,4,4,6-tétraméthylheptane et le 2,6-
25 dihydroxy-2,4,4,6-heptane.

A titre préférentiel, sont utilisés les éthers de dicumyle, les éthers de tricumyle, les halogénures de dicumyle ou les halogénures de tricumyle.

Les acides de Lewis peuvent être choisis parmi les halogénures de métaux, de formule générale MX_n où M est un élément choisi parmi
30 Ti, Zr, Al, Sn, P, B, X est un halogène tel que Cl, Br, F ou I et n correspondant au degré d'oxydation de l'élément M. On citera par exemple $TiCl_4$, $AlCl_3$, BCl_3 , BF_3 , $SnCl_4$, PCl_3 , PCl_5 . Les composés

TiCl₄, AlCl₃ et BCl₃ sont utilisés à titre préférentiel, et TiCl₄ à titre encore plus préférentiel.

Les composés électro-donneurs peuvent être choisis parmi les bases de Lewis connues, tels que les pyridines, les amines, les amides, les esters, les sulfoxydes et autres. Parmi eux sont préférés le DMSO (diméthylsulfoxyde) et le DMAc (diméthylacétamide).

La polymérisation cationique vivante s'effectue dans un solvant inerte apolaire ou dans un mélange de solvants inertes apolaire et polaire.

Les solvants apolaires pouvant être utilisés pour la synthèse du copolymère à blocs utilisable selon l'invention sont par exemple les solvants hydrocarbonés, aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, tels que l'hexane, l'heptane, le cyclohexane, le méthylcyclohexane, le benzène ou le toluène.

Les solvants polaires pouvant être utilisés pour la synthèse du copolymère à blocs utilisable selon l'invention sont par exemple les solvants halogénés tels que les halogénures d'alcane, comme le chlorure de méthyle (ou chloroforme), le chlorure d'éthyle, le chlorure de butyle, le chlorure de méthylène (ou dichlorométhane) ou les chlorobenzènes (mono-, di- ou tri-chloro).

L'homme du métier saura choisir les conditions de température adéquates en vue d'atteindre les caractéristiques de masses moléculaires de ce copolymère.

Une deuxième stratégie de synthèse consiste à préparer séparément :

- un bloc élastomère téléchélique ou fonctionnel à l'une ou à ses extrémités de chaînes par polymérisation cationique vivante au moyen d'un amorceur monofonctionnel, difonctionnel ou polyfonctionnel, suivie éventuellement de réaction de fonctionnalisation sur les extrémités de chaînes,

- puis à le faire réagir soit sur le ou les blocs thermoplastiques (monomère polymérisable/ β -pinène) préalablement préparés par polymérisation anionique, soit sur l'un des au moins deux blocs du ou des blocs thermoplastiques préalablement préparé (β -pinène ou

monomère polymérisable) puis à faire réagir le polymère ainsi formé sur l'autre des au moins deux blocs du ou des blocs thermoplastiques (et ainsi de suite dans le cas où il y a plusieurs blocs β -pinène et/ou plusieurs blocs issus d'un monomère polymérisable). La nature des fonctions réactives à chacune des extrémités de chaînes du bloc élastomère et éventuellement du ou des blocs thermoplastiques et la proportion de blocs thermoplastiques vivants par rapport au bloc élastomère seront choisies par l'homme du métier pour l'obtention d'un copolymère à blocs utilisable selon l'invention.

L'halogénéation éventuelle du copolymère à blocs utilisable selon l'invention obtenu selon l'une ou l'autre des stratégies de synthèse est réalisée selon toute méthode connue de l'homme de l'art, notamment celles utilisées pour l'halogénéation du caoutchouc butyle et peut se faire par exemple au moyen de brome ou de chlore, préférentiellement du brome, sur les unités issues de diènes conjugués de la chaîne polymérique du bloc élastomère, lorsqu'elles sont présentes, ou sur les unités issues du β -pinène.

Dans certaines variantes de l'invention selon lesquelles le copolymère à blocs est étoilé ou encore branché, les procédés décrits par exemple dans les articles de Puskas J. Polym. Sci Part A : Polymer Chemistry, vol 36, pp85-82 (1998) et Puskas, J. Polym. Sci Part A : Polymer Chemistry, vol 43, pp1811-1826 (2005) peuvent être mis en œuvre par analogie pour obtenir des blocs centraux élastomère étoilés, branchés ou dendrimères vivants. L'homme du métier saura alors choisir la composition des mélanges de monomères à utiliser en vue de préparer le copolymère à blocs utilisable selon l'invention ainsi que les conditions de température adéquates en vue d'atteindre les caractéristiques de masses moléculaires de ce copolymère.

A titre préférentiel, la préparation du copolymère à blocs utilisable selon l'invention sera réalisée par polymérisation cationique vivante au moyen d'un amorceur monofonctionnel, difonctionnel ou polyfonctionnel et par ajout des monomères à polymériser pour la synthèse du bloc élastomère, puis par ajout consécutif des monomères à polymériser pour la synthèse du ou des blocs thermoplastiques.

La présente invention n'est pas restreinte à un procédé de polymérisation spécifique à partir d'un tel mélange de monomères. Ce type de procédé est connu de l'homme de l'art. Ainsi des synthèses décrites dans l'art antérieur, notamment dans les documents brevet EP 731 112, US 4 946 899, US 5 260 383, peuvent être mise en œuvre par analogie pour préparer le copolymère à blocs utilisable selon l'invention.

Le copolymère à blocs peut constituer à lui seul la couche élastomère étanche aux gaz ou bien être associé, dans cette couche élastomère, à d'autres constituants pour former une composition élastomère.

Si d'éventuels autres élastomères sont utilisés dans cette composition, le copolymère à blocs utilisable selon l'invention constitue l'élastomère majoritaire en poids ; il représente alors plus de 50 %, plus préférentiellement plus de 70 % en poids de l'ensemble des élastomères. De tels élastomères complémentaires minoritaires, pourraient être par exemple des élastomères diéniques tels que du caoutchouc naturel ou un polyisoprène synthétique, un caoutchouc butyle ou des élastomères thermoplastiques styréniques (TPS) autres que le copolymère à blocs utilisable selon l'invention, dans la limite de la compatibilité de leurs microstructures.

A titre d'élastomère TPS autre que le copolymère à blocs utilisable selon l'invention, peut être cité notamment un élastomère TPS choisi dans le groupe constitué par les copolymères blocs styrène/ butadiène/ styrène, les copolymères blocs styrène/ isoprène/ styrène, les copolymères blocs styrène/ isoprène/ butadiène/ styrène, les copolymères blocs styrène/ éthylène/ butylène/ styrène, les copolymères blocs styrène/ éthylène/ propylène/ styrène, les copolymères blocs styrène/ éthylène/ éthylène/ propylène/ styrène et les mélanges de ces copolymères. Plus préférentiellement, ledit élastomère TPS complémentaire éventuel est choisi dans le groupe constitué par les copolymères blocs styrène/ éthylène/ butylène/ styrène, les copolymères blocs styrène/ éthylène/ propylène/ styrène et les mélanges de ces copolymères.

Toutefois, selon un mode de réalisation préférentiel, le copolymère à bloc utilisable selon l'invention est le seul élastomère présent dans la couche élastomère étanche aux gaz.

5 Le copolymère à blocs précédemment décrit est suffisant à lui seul pour que soit remplie la fonction d'étanchéité aux gaz vis-à-vis des objets pneumatiques dans lesquels il est utilisé.

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

15 Ainsi dans ce mode de réalisation préférentiel de l'invention, la couche élastomère étanche aux gaz de gonflage comprend en outre une huile d'extension.

A titre d'huile d'extension, on peut utiliser toute huile d'extension, de préférence à caractère faiblement polaire, apte à étendre, plastifier des élastomères, notamment thermoplastiques. A température ambiante (23°C), ces huiles, plus ou moins visqueuses, sont des liquides (c'est-à-dire, pour rappel, des substances ayant la capacité de prendre à terme la forme de leur contenant), par opposition notamment à des résines ou des caoutchoucs qui sont par nature solides.

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

30 Plus préférentiellement, l'huile d'extension est choisie parmi les huiles oléfiniques, et de préférence est une huile polyisobutylène. (en abrégé « PIB »). En effet, cette huile a démontré le meilleur compromis de propriétés comparativement aux autres huiles testées, notamment à une huile conventionnelle du type paraffinique.

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

10 L'huile d'extension a de préférence une masse molaire moyenne en nombre allant de 350 à 4000 g/mol, plus préférentiellement allant de 400 à 3000 g/mol.

La masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) de l'huile d'extension, quand elle est présente, peut être déterminée par
15 chromatographie d'exclusion stérique (SEC) ; l'échantillon d'huile est préalablement solubilisé dans du tétrahydrofurane à une concentration d'environ 1g/l ; puis la solution est filtrée sur filtre de porosité 0,45 μm avant injection. L'appareillage utilisé est une chaîne chromatographique « WATERS alliance ». Le solvant d'éluion est le
20 tétrahydrofurane, le débit de 1 ml/min, la température du système de 35°C et la durée d'analyse de 30 min. On utilise un jeu de deux colonnes WATERS de dénominations commerciales « STYRAGEL HT6E ». Le volume injecté de la solution de l'échantillon d'huile est de 100 μl . Le détecteur est un réfractomètre différentiel « WATERS
25 2410 » et son logiciel associé d'exploitation des données chromatographiques est le système « WATERS MILLENIUM ». Les masses molaires moyennes calculées sont relatives à une courbe d'étalonnage réalisée avec des étalons de polystyrène.

30 En effet, il a été montré que pour des masses moléculaires moyennes en nombre trop basses, il existe un risque de migration de l'huile à l'extérieur de la composition, tandis que des masses trop élevées peuvent entraîner une rigidification excessive de cette composition. Ce choix s'est avérée constituer un excellent compromis

pour les applications visées, en particulier pour une utilisation dans un bandage pneumatique.

De manière préférée, l'huile d'extension est présente à une teneur supérieure à 5 pce, de préférence comprise entre 5 et 100 pce (parties en poids pour cent parties d'élastomère total, c'est-à-dire le copolymère à blocs utilisable selon l'invention ainsi que tout autre élastomère éventuel présent dans la composition ou couche élastomère).

En dessous du minimum indiqué, la composition élastomère risque de présenter une rigidité trop forte pour certaines applications tandis qu'au-delà du maximum préconisé, on s'expose à un risque de cohésion insuffisante de la composition et de perte d'étanchéité pouvant être néfaste selon l'application considérée.

Pour ces raisons, en particulier pour une utilisation de la composition étanche dans un bandage pneumatique, on préfère que le taux d'huile d'extension soit supérieur à 10 pce, notamment compris entre 10 et 90 pce, plus préférentiellement encore qu'il soit supérieur à 20 pce, notamment compris entre 20 et 80 pce.

La couche élastomère étanche aux gaz de gonflage décrite ci-dessus peut comporter par ailleurs les divers additifs usuellement présents dans les couches élastomères étanches aux gaz de gonflage connues de l'homme du métier.

On citera par exemple des charges renforçantes.

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

Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, utilisés individuellement ou sous forme de mélanges, notamment les noirs du type HAF, ISAF, SAF conventionnellement utilisés dans les pneumatiques (noirs dits de grade pneumatique). On peut aussi utiliser, selon les applications visées, des noirs de séries plus élevées

FF, FEF, GPF, SRF. Les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés à l'élastomère diénique sous la forme d'un masterbatch, avant ou après greffage et de préférence après greffage (voir par exemple demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600).

5 Comme charge inorganique renforçante autre que du noir de carbone, doit être entendu dans la présente demande, par définition, toute charge inorganique ou minérale par opposition au noir de carbone, capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un agent de couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc destinée à la fabrication de pneumatiques ; une telle charge se caractérise généralement, de manière connue, par la présence de groupes hydroxyle (-OH) à sa surface.

10 L'état physique sous lequel se présente la charge renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de micropertes, de granulés, de billes ou toute autre forme densifiée appropriée. Bien entendu on entend également par charge renforçante des mélanges de différentes charges renforçantes, en particulier de charges siliceuses et/ou alumineuses hautement dispersibles telles que décrites ci-après.

15 Comme charges inorganiques renforçantes autre que du noir de carbone conviennent notamment des charges minérales du type siliceuse, en particulier de la silice (SiO_2), ou du type alumineuse, en particulier de l'alumine (Al_2O_3).

20 De préférence, le taux de charge renforçante dans la couche élastomère étanche varie de 10 à 200 pce, plus préférentiellement de 30 à 150 pce, en particulier de 50 à 120 pce, l'optimum étant, de manière connue en soi, différent selon les applications particulières visées.

25 Selon un mode de réalisation, la charge renforçante comprend majoritairement de la silice, de préférence le taux de noir de carbone présent dans la couche élastomère étanche étant inférieur à 20 pce plus préférentiellement inférieur à 10 pce (par exemple entre 0,5 et 20 pce, notamment de 1 à 10 pce).

30

De préférence, la charge renforçante comprend majoritairement du noir de carbone, voire est exclusivement constituée de noir de carbone.

5 Lorsque la charge renforçante comprend une charge nécessitant l'utilisation d'un agent de couplage pour établir la liaison entre la charge et l'élastomère, la couche élastomère étanche comprend en outre, de manière classique, un agent susceptible d'assurer efficacement cette liaison. Lorsque la silice est présente dans la
10 couche élastomère étanche à titre de charge renforçante, on utilise de manière connue un agent de couplage (ou agent de liaison) au moins bifonctionnel destiné à assurer une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge inorganique (surface de ses particules) et l'élastomère thermoplastique, en particulier des organosilanes ou des polyorganosiloxanes bifonctionnels.

15 Dans la couche élastomère étanche utilisable selon l'invention, la teneur en agent de couplage varie préférentiellement de 0,5 à 12 pce, étant entendu qu'il est en général souhaitable d'en utiliser le moins possible. La présence de l'agent de couplage dépend de celle de la charge inorganique renforçante autre que du noir de carbone. Son
20 taux est aisément ajusté par l'homme du métier selon le taux de cette charge; il est typiquement de l'ordre de 0,5 à 15 % en poids par rapport à la quantité de charge inorganique renforçante autre que du noir de carbone.

L'homme du métier comprendra qu'à titre de charge équivalente
25 de la charge inorganique renforçante autre que noir de carbone, pourrait être utilisée une charge renforçante d'une autre nature, dès lors que cette charge renforçante serait recouverte d'une couche inorganique telle que silice, ou bien comporterait à sa surface des sites fonctionnels, notamment hydroxyles, nécessitant l'utilisation d'un
30 agent de couplage pour établir la liaison entre la charge et l'élastomère thermoplastique.

La couche élastomère étanche utilisable selon l'invention peut également contenir, des charges organiques renforçantes qui peuvent remplacer tout ou partie des noirs de carbone ou des autres charges

inorganiques renforçantes décrites plus haut. Comme exemples de charges organiques renforçantes, on peut citer les charges organiques de polyvinyle fonctionnalisées telles que décrites dans les demandes WO-A-2006/069792, WO-A-2006/069793, WO-A-2008/003434 et WO-A-2008/003435.

A titre d'autres additifs usuellement présents dans les couches élastomères étanches aux gaz de gonflage connues de l'homme du métier, on citera par exemple des charges non renforçantes ou inertes, des agents colorants avantageusement utilisables pour la coloration de la composition, des charges lamellaires améliorant encore l'étanchéité (par exemple les phyllosilicates tels que kaolin, talc, mica, graphite, argiles ou argiles modifiées (« organo clays »), des plastifiants autres que les huiles d'extension précitées, des agents de protection tels que les antioxydants ou les antiozonants, anti-UV, divers agents de mise en œuvre ou autres stabilisants, ou encore des promoteurs aptes à favoriser l'adhésion au reste de la structure de l'objet pneumatique.

La couche élastomère étanche aux gaz précédemment décrite est un composé solide (à 23°C) et élastique, qui se caractérise notamment, grâce à sa formulation spécifique, par une très haute souplesse et très haute déformabilité.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, cette couche élastomère étanche aux gaz présente un module sécant en extension, à 10 % d'allongement (noté M10), qui est inférieur à 2 MPa, plus préférentiellement inférieur à 1,5 MPa (notamment inférieur à 1 MPa). Cette grandeur est mesurée en première élongation (c'est-à-dire sans cycle d'accommodation) à une température de 23°C, avec une vitesse de traction de 500 mm/min (norme ASTM D412), et rapportée à la section initiale de l'éprouvette.

La couche élastomère étanche aux gaz précédemment décrite est utilisable comme couche étanche aux gaz dans tout type d'objet pneumatique. A titre d'exemples de tels objets pneumatiques, on peut citer les bateaux pneumatiques, les ballons ou balles utilisées pour le jeu ou le sport.

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

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

10 La couche étanche aux gaz a préférentiellement une épaisseur supérieure ou égale à 0,05 mm, de préférence allant de 0,1 à 10 mm, et plus préférentiellement allant de 0,1 à 2 mm.

On comprendra aisément que, selon les domaines d'application spécifiques, les dimensions et les pressions en jeu, le mode de mise en
15 œuvre de l'invention peut varier, la couche élastomère étanche aux gaz comportant alors plusieurs gammes d'épaisseur préférentielles.

Ainsi par exemple, pour des bandages pneumatiques de type tourisme, elle peut avoir une épaisseur d'au moins 0,4 mm, préférentiellement comprise entre 0,8 et 2 mm. Selon un autre
20 exemple, pour des bandages pneumatiques de véhicules poids lourds ou agricole, l'épaisseur préférentielle peut se situer entre 1 et 3 mm. Selon un autre exemple, pour des bandages pneumatiques de véhicules dans le domaine du génie civil ou pour avions, l'épaisseur préférentielle peut se situer entre 2 et 10 mm.

25 L'objet pneumatique selon l'invention est de préférence un bandage pneumatique.

De manière générale, l'objet pneumatique selon l'invention est destiné à équiper des véhicules à moteur de type tourisme, SUV (« Sport Utility Vehicles »), deux roues (notamment motos), avions,
30 ainsi que des véhicules industriels tels que des camionnettes, des poids-lourds et autres véhicules de transport ou de manutention.

A titre de poids lourds, on pourra notamment comprendre des métros, des bus et des engins de transport routier tels que camions,

tracteurs, remorques et véhicules hors-la-route comme les engins agricoles ou de génie civil.

L'invention concerne également un procédé pour étanchéifier un objet pneumatique vis-à-vis des gaz de gonflage, dans lequel on incorpore audit objet pneumatique lors de sa fabrication, ou on ajoute audit objet pneumatique après sa fabrication, une couche élastomère étanche aux gaz de gonflage telle que définie précédemment.

De manière préférée dans ce procédé d'étanchéification, la couche élastomère étanche aux gaz de gonflage est déposée sur la paroi interne de l'objet pneumatique.

Dans une variante particulière de ce procédé, l'objet pneumatique est un bandage pneumatique.

Dans cette variante particulière, au cours d'une première étape, la couche élastomère étanche aux gaz de gonflage est déposée à plat sur un tambour de confection, avant de recouvrir ladite couche élastomère étanche aux gaz de gonflage du reste de la structure du bandage pneumatique.

Enfin, l'invention concerne l'utilisation comme couche étanche aux gaz de gonflage, dans un objet pneumatique, d'une couche élastomère telle que définie précédemment.

L'invention ainsi que ses avantages seront compris de manière plus approfondie, à la lumière de la figure unique qui schématise, en coupe radiale, un bandage pneumatique conforme à l'invention, ainsi que des exemples de réalisation qui suivent.

La figure unique annexée représente de manière très schématique (sans respect d'une échelle spécifique), une coupe radiale d'un bandage pneumatique conforme à l'invention.

Ce bandage pneumatique 1 comporte un sommet 2 renforcé par une armature de sommet ou ceinture 6, deux flancs 3 et deux bourrelets 4, chacun de ces bourrelets 4 étant renforcé avec une tringle 5. Le sommet 2 est surmonté d'une bande de roulement non représentée sur cette figure schématique. Une armature de carcasse 7 est enroulée autour des deux tringles 5 dans chaque bourrelet 4, le retournement 8 de cette armature 7 étant par exemple disposé vers

l'extérieur du pneumatique 1 qui est 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 textile ou métalliques, c'est-à-dire que ces câbles sont disposés pratiquement parallèles les uns aux autres et s'étendent d'un bourrelet à l'autre de manière à former un angle compris entre 80° et 90° avec le plan circonférentiel médian (plan perpendiculaire à l'axe de rotation du pneumatique qui est situé à mi-distance des deux bourrelets 4 et passe par le milieu de l'armature de sommet 6).

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

Cette couche interne (ou « inner liner ») couvre toute la paroi interne du bandage pneumatique, se prolongeant d'un flanc à l'autre, au moins jusqu'au niveau du crochet de jante lorsque le bandage pneumatique est en position montée. Elle définit la face radialement interne dudit bandage destinée à protéger l'armature de carcasse de la diffusion d'air provenant de l'espace 11 intérieur au bandage. Elle permet le gonflement et le maintien sous pression du bandage pneumatique ; ses propriétés d'étanchéité doivent lui permettre de garantir un taux de perte de pression relativement faible et de maintenir le bandage gonflé, en état de fonctionnement normal, pendant une durée suffisante, normalement de plusieurs semaines ou plusieurs mois.

Contrairement à un bandage pneumatique conventionnel utilisant une composition à base de caoutchouc butyle, le bandage pneumatique conforme à l'invention utilise dans cet exemple, comme couche 10 étanche aux gaz de gonflage, un élastomère thermoplastique sous forme d'un copolymère à blocs tel que décrit plus haut.

Le pneumatique pourvu de sa couche étanche à l'air 10 tel que décrite ci-dessus peut être réalisé avant ou après vulcanisation (ou cuisson).

Méthodes de mesures

1) Test d'étanchéité

5 Pour cette analyse, on a utilisé un perméamètre à parois rigides, placé dans une étuve (température de 60°C dans le cas présent), muni d'un capteur de pression relative (étalonné dans le domaine de 0 à 6 bars) et relié à un tube équipé d'une valve de gonflage. Le perméamètre peut recevoir des éprouvettes standards sous
10 forme de disque (par exemple de diamètre 65 mm dans le cas présent) et d'épaisseur uniforme pouvant aller jusqu'à 1,5 mm (0,5 mm dans le cas présent). Le capteur de pression est connecté à une carte d'acquisition de données National Instruments (acquisition quatre voies analogiques 0-10 V) qui est reliée à un ordinateur réalisant une
15 acquisition en continu avec une fréquence de 0,5 Hz (1 point toutes les deux secondes). Le coefficient de perméabilité (K) est mesuré à partir de la droite de régression linéaire donnant la pente α de la perte de pression à travers l'éprouvette testée en fonction du temps, après stabilisation du système c'est-à-dire obtention d'un régime stable au
20 cours duquel la pression décroît linéairement en fonction du temps. Une valeur arbitraire de 100 est donnée pour l'étanchéité à l'air du témoin, un résultat supérieur à 100 indiquant une augmentation de l'étanchéité à l'air donc une diminution de la perméabilité.

25 2) Test d'adhésion (ou pelage) : couche élastomère étanche aux gaz de gonflage / couche à base d'un élastomère diénique

Des tests d'adhésion (tests de pelage) ont été conduits pour tester l'aptitude de la couche élastomère étanche aux gaz à adhérer
30 après cuisson à une couche d'élastomère diénique, plus précisément à une composition de caoutchouc usuelle pour armature de carcasse de bandage pneumatique, à base de caoutchouc naturel (peptisé) et de noir de carbone N330 (65 parties en poids pour cent parties de caoutchouc

naturel), comportant en outre les additifs usuels (soufre, accélérateur, ZnO, acide stéarique, antioxydant).

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

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

Une valeur arbitraire de 100 est donnée pour l'adhésion du témoin, un résultat supérieur à 100 indiquant une augmentation de l'adhésion.

25 3) Test de tenue thermique (ou test de détermination d'une température de ramollissement)

Pour caractériser la température de ramollissement d'une composition élastomérique, on utilise le test suivant :

- 30
- Appareillage : analyseur mécanique dynamique (DMA Q800) commercialisé par la société TA Instruments ;
 - Echantillon : de forme cylindrique, il est réalisé au moyen d'un emporte pièce et mesure en moyenne 13 mm de diamètre pour une épaisseur de 2 mm ;

• Sollicitation : le porte échantillon se présente sous la forme d'un mors de compression ; cette pièce est constituée d'un plateau supérieur mobile (15 mm de diamètre) et d'un plateau inférieur fixe (15 mm de diamètre) ; l'échantillon est placé entre ces deux plateaux ;
5 la pièce mobile permet d'appliquer une contrainte définie sur l'échantillon, de 1N ; l'ensemble est placé dans un four permettant de réaliser une rampe de température de l'ambiante à 180°C à 3°C/mn pendant laquelle on enregistre la déformation de l'échantillon ;

• Interprétation : les résultats se présentent sous forme de
10 courbe de déformation de l'échantillon en fonction de la température ; on considère la température de ramollissement comme celle pour laquelle le matériau présente une diminution de son épaisseur de 10 %.

Une valeur arbitraire de 100 est donnée pour la tenue thermique
15 du témoin, un résultat supérieur à 100 indiquant une augmentation de la tenue thermique.

4) Test de perte de pression

20 Des tests de mesure ont été conduits pour évaluer la perte de pression de pneumatiques, de pression initiale de 2,5 bars, après 4 semaines à 20°C.

Des bandages pneumatiques conformes à l'invention, du type pour véhicule tourisme (dimension 205/55 R16), ont été fabriqués, leur
25 paroi interne étant recouverte par une couche étanche à l'air d'une épaisseur donnée constante (posée sur tambour de confection, avant fabrication du reste du pneumatique). Puis, les pneumatiques ont été vulcanisés. Ces bandages pneumatiques conformes à l'invention ont été comparés à des bandages pneumatiques témoins (marque MICHELIN
30 Energy™ Saver) comportant une couche étanche à l'air conventionnelle, de même épaisseur, à base de caoutchouc butyl. L'étanchéité des deux types de bandages a été mesurée par la mesure de la perte de pression à 20°C après 4 semaines. Les résultats présentés ci-dessous sont présentés en base 100 : une valeur arbitraire

de 100 est donnée pour la performance en étanchéité du témoin, un résultat supérieur à 100 indiquant une meilleure performance en étanchéité donc une diminution de la perte de pression après 4 semaines.

5

Exemple 1 : Préparation d'un copolymère à blocs de référence (polymère 1) – copolymère à blocs styrène/isobutylène/styrène

Le copolymère à blocs (polymère 1) est synthétisé comme suit :

10

Un ballon séparable (récipient de polymérisation) de 500 ml est mis sous azote, puis du n-hexane (séché sur tamis moléculaire, 23,8 ml) et du chlorure de butyle (séché sur tamis moléculaire, 214,4 ml) sont ajoutés au moyen d'une seringue. Le récipient de polymérisation est ensuite refroidi par immersion dans un bain sec glace/méthanol à -70°C. Un tube d'alimentation en Téflon est connecté à un flacon de collecte en verre résistant à la pression équipé avec un robinet à trois voies et contenant de l'isobutylène (75 ml, 794 mmol), l'isobutylène est ajouté au récipient de polymérisation au moyen d'une pression d'azote. Ensuite, le chlorure de p-dicumyle (0,1248 g, 0,540 mmol) et l' α -picoline (0,1026 g, 1,10 mmol) sont additionnés. Puis, le tétrachlorure de titane (0,84 ml, 7,70 mmol) est additionné afin de démarrer la polymérisation. Après une agitation d'une heure à la même température (-70°C), un échantillon de la solution de polymérisation (environ 1 ml) est extrait de la solution totale de polymérisation.

15

20

25

30

Le styrène (9,79 g, 94,1 mmol), précédemment refroidi à -70°C, est ensuite ajouté dans le récipient de polymérisation. 45 mn après l'addition du styrène, la solution de polymérisation est versée dans de l'eau chaude (500 ml) afin de stopper la réaction et, ce mélange est alors agité pendant 30 mn. Ensuite, la solution de polymérisation est lavée avec de l'eau désionisée (3x 500 ml). Le solvant et les analogues sont évaporés à partir du brut de réaction lavé sous pression réduite à 80°C pendant 24 heures pour obtenir le copolymère à blocs. Les masses moléculaires moyennes en poids du

bloc central (polyisobutylène) et du copolymère à blocs total sont mesurées par chromatographie sur gel perméable (GPC) telle que définie précédemment et la température de transition vitreuse est mesurée selon la méthode DMA telle que définie précédemment. Ces données sont rassemblées dans le tableau I, ci-après.

Exemple 2 : préparation d'un copolymère à blocs comparatif (polymère 2) – copolymère à blocs β -pinène/styrène/isobutylène/styrène/ β -pinène de faible poids moléculaire.

Le copolymère à blocs (polymère 2) est synthétisé comme suit :

Un ballon séparable (récipient de polymérisation) de 500 ml est mis sous azote, puis du n-hexane (séché sur tamis moléculaire, 31 ml) et du chlorure de butyle (séché sur tamis moléculaire, 295 ml) sont ajoutés au moyen d'une seringue. Le récipient de polymérisation est ensuite refroidi par immersion dans un bain sec glace/méthanol à -70°C . Un tube d'alimentation en Téflon est connecté à un flacon de collecte en verre résistant à la pression équipé avec un robinet à trois voies et contenant de l'isobutylène (89 ml, 942 mmol), l'isobutylène est ajouté au récipient de polymérisation au moyen d'une pression d'azote. Ensuite, le chlorure de p-dicumyle (0,1480 g, 0,640 mmol) et l' α -picoline (0,070 g, 0,755 mmol) sont additionnés. Puis, le tétrachlorure de titane (0,87 ml, 7,9 mmol) est additionné afin de démarrer la polymérisation. Après une agitation d'une heure à la même température (-70°C), un échantillon de la solution de polymérisation (environ 1 ml) est extrait de la solution totale de polymérisation.

Le styrène (11,4 ml, 99,4 mmol) est ensuite ajouté et le milieu est agité jusqu'à ce que le taux de conversion du styrène ait atteint 90 %. La conversion du styrène est suivie par chromatographie en phase gazeuse. Ensuite, le β -pinène (7,80 ml, 49,7 mmol), précédemment refroidi à -70°C , est ajouté dans le récipient de polymérisation. Après 30 minutes, du tétrachlorure de titane (0,87 ml, 7,90 mmol) est encore ajouté et le milieu est agité pendant 15 minutes.

La solution de polymérisation est alors versée dans de l'eau chaude (500 ml) afin de stopper la réaction et, ce mélange est alors agité pendant 30 mn. Ensuite, la solution de polymérisation est lavée avec de l'eau désionisée (3x 500 ml). Le solvant et les analogues sont évaporés à partir du brut de réaction lavé sous pression réduite à 80°C pendant 24 heures pour obtenir le copolymère à blocs. Les masses moléculaires moyennes en poids du bloc central (polyisobutylène) et du copolymère à blocs total sont mesurées par chromatographie sur gel perméable (GPC) telle que définie précédemment et la température de transition vitreuse est mesurée selon la méthode DMA telle que définie précédemment. Ces données sont rassemblées dans le tableau I, ci-après.

Exemple 3 : préparation d'un copolymère à blocs utilisable dans l'objet pneumatique selon l'invention (polymère 3) – copolymère à blocs β -pinène/styrène/isobutylène/styrène/ β -pinène

Le copolymère à blocs (polymère 3) est synthétisé comme suit :
Un ballon séparable (récipient de polymérisation) de 2 litres est mis sous azote, puis du n-hexane (séché sur tamis moléculaire, 192 ml) et du chlorure de butyle (séché sur tamis moléculaire, 768 ml) sont ajoutés au moyen d'une seringue. Le récipient de polymérisation est ensuite refroidi par immersion dans un bain sec glace/méthanol à -70°C. Un tube d'alimentation en Téflon est connecté à un flacon de collecte en verre résistant à la pression équipé avec un robinet à trois voies et contenant de l'isobutylène (175 ml, 1852 mmol), l'isobutylène est ajouté au récipient de polymérisation au moyen d'une pression d'azote. Ensuite, le chlorure de p-dicumyle (0,1413 g, 0,611 mmol) et l' α -picoline (1,7091 g, 18,3 mmol) sont additionnés. Puis, le tétrachlorure de titane (5,36 ml, 48,9 mmol) est additionné afin de démarrer la polymérisation. Après une agitation de 90 minutes à la même température (-70°C), un échantillon de la solution de polymérisation (environ 1 ml) est extrait de la solution totale de polymérisation.

Le styrène (28,9 ml, 251 mmol) est ensuite ajouté et le milieu est agité jusqu'à ce que le taux de conversion du styrène ait atteint 70 %. La conversion du styrène est suivie par chromatographie en phase gazeuse. Ensuite, le β -pinène (3,64 ml, 23,2 mmol),
5 précédemment refroidis à -70°C , est ajouté dans le récipient de polymérisation.

Après 30 minutes, du tetrachlorure de titane (0,30 ml, 2,74 mmol) est encore ajouté et le milieu est agité pendant 20 minutes. La solution de polymérisation est alors versée dans de l'eau chaude (2
10 litres) afin de stopper la réaction et, ce mélange est alors agité pendant 30 mn. Ensuite, la solution de polymérisation est lavée avec de l'eau désionisée (3x 2 L). Le solvant et les analogues sont évaporés à partir du brut de réaction lavé sous pression réduite à 80°C pendant 24 heures pour obtenir le copolymère à blocs. Les masses moléculaires
15 moyennes en poids du bloc central (polyisobutylène) et du copolymère à blocs total sont mesurées par chromatographie sur gel perméable (GPC) telle que définie précédemment et la température de transition vitreuse est mesurée selon la méthode DMA telle que définie précédemment. Ces données sont rassemblées dans le tableau I, ci-
20 après.

Exemple 4 : préparation d'un copolymère à blocs utilisable dans l'objet pneumatique selon l'invention (polymère 4) – copolymère à blocs β -pinène/styrène/isobutylène/styrène/ β -pinène

25

Le copolymère à blocs (polymère 4) est préparé de la même manière que le copolymère à blocs de l'exemple 3 (polymère 3). La seule différence est la quantité de β -pinène utilisée : 7,47 ml, 47,7 mmol.

30

Les masses moléculaires moyennes en poids du bloc central (polyisobutylène) et du copolymère à blocs total ainsi que la température de transition vitreuse sont mesurées de la même manière que dans l'exemple 3. Ces données sont rassemblées dans le tableau I, ci-après.

Tableau I

5 Ce tableau rassemble les valeurs de masses molaires moyennes en poids (Mw), les taux des unités issues du β -pinène en moles par rapport au nombre de moles d'unités du copolymère à blocs (% β -pinène) et le pourcentage en poids du ou des blocs thermoplastiques par rapport au poids total du copolymère à blocs (% blocs TP).

	Mw (en kg/mol)	% β-pinène	% blocs TP	Tg du bloc élastomère
Polymère 1	100	0	15	-60°C
Polymère 2	100	4,6	15	-54°C
Polymère 3	200	1,1	15	-60°C
Polymère 4	200	2,3	15	-59°C

10 Exemple 5: préparation et évaluation de couche élastomère étanche aux gaz de gonflage utilisable dans l'objet pneumatique selon l'invention (matrice 100 % copolymère à blocs)

15 Les copolymères à blocs obtenus (polymères 1 à 4) ont été formulés dans des couches étanches aux gaz de gonflage constituées de 100 % de copolymère à blocs (respectivement couches 1 à 4).

20 Les couches en thermoplastique élastomères étanches de l'invention sont préparées de façon classique, par exemple, par incorporation du copolymère à blocs dans une extrudeuse bi-vis, de façon à réaliser la fusion de la matrice, puis utilisation d'une filière plate permettant de réaliser la couche thermoplastique. Plus généralement, la mise en forme du thermoplastique peut être faite par
25 toute méthode connue de l'homme du métier : extrusion, calandrage, extrusion soufflage, injection, film coulé (« cast film » en anglais).

Les propriétés de ces couches étanches ont ensuite été évaluées.

Les données sont rassemblées dans le tableau II ci-dessous.

Tableau II

5 Ce tableau rassemble les valeurs normalisées (par rapport à la couche 1) de l'adhésion et de la tenue thermique des couches élastomères préparées au moyen des copolymères à blocs précédemment synthétisés ci-dessus.

	Adhésion	Tenue thermique
Couche 1	100	100
Couche 2	500	75
Couche 3	520	118
Couche 4	240	142

10

Les couches élastomères utilisables selon l'invention (couches 3 et 4) ainsi que la couche élastomère comparative (couche 2) montrent un gain significatif de la performance adhésive par rapport à la couche élastomère de référence (couche 1).

15

Par ailleurs, les couches élastomères utilisables selon l'invention présentent une meilleure tenue thermique que la couche élastomère comparative.

20

Exemple 6: préparation et évaluation de couche élastomère étanche aux gaz de gonflage utilisable dans l'objet pneumatique selon l'invention

25

Les copolymères à blocs 1 à 4 précédemment décrits sont également utilisés pour préparer des couches étanches aux gaz selon l'invention (couches 5 à 8).

Ces couches sont préparées à partir des ingrédients et des teneurs du tableau III ci-dessous.

Les couches en thermoplastique élastomères étanches de l'invention sont préparées de façon classique, par exemple, par incorporation des différents composants dans une extrudeuse bi-vis, de façon à réaliser la fusion de la matrice et une incorporation de tous les ingrédients, puis utilisation d'une filière plate permettant de réaliser la couche thermoplastique. Plus généralement, la mise en forme du thermoplastique peut être faite par toute méthode connue de l'homme du métier : extrusion, calandrage, extrusion soufflage, injection, cast film.

10

Tableau III

	Couche 5	Couche 6	Couche 7	Couche 8
Polymère 1	100 pce	-	-	-
Polymère 2	-	100 pce	-	-
Polymère 3	-	-	100 pce	-
Polymère 4	-	-	-	100 pce
Huile d'extension (PIB Indopol)	67 pce	67 pce	67 pce	67 pce
Charge (SYA21R de Yamaguchi)	27 pce	27 pce	27 pce	27 pce

Les propriétés de ces couches étanches ont ensuite été évaluées.

15

Les données sont rassemblées dans le tableau IV ci-dessous.

Tableau IV

20

Ce tableau rassemble les valeurs normalisées (par rapport à la couche 5) de l'étanchéité, de l'adhésion et de la tenue thermique des couches élastomères préparées au moyen des copolymères à blocs précédemment synthétisés ci-dessus.

	Etanchéité	Adhésion	Tenue thermique
Couche 5	100	100	100
Couche 6	61	266	70
Couche 7	107	145	125
Couche 8	105	230	128

Les couches élastomères utilisables selon l'invention (couches 7 et 8) ainsi que la couche élastomère comparative (couche 6) montrent un gain significatif de la performance adhésive par rapport à la couche élastomère de référence (couche 5).

Toutefois, en considérant l'ensemble des performances (étanchéité, adhésion et tenue thermique), la couche élastomère comparative présente des performances d'étanchéité et de tenue thermique moindre que les couches élastomères utilisables selon l'invention.

Ainsi, les couches élastomères utilisables selon l'invention présentent un bon compromis pour les trois propriétés visées par rapport à la couche élastomère comparative.

Exemple 7: préparation et évaluation d'un bandage pneumatique selon l'invention

Des bandages pneumatiques ont été préparés avec les couches 5, 7 et 8 précédemment décrites (respectivement bandages pneumatiques 5, 7 et 8), selon les techniques bien connues de l'homme de l'art. Par exemple une méthode de fabrication avantageuse pour l'homme du métier des bandages pneumatiques, consistera au cours d'une première étape, à déposer à plat la couche étanche à l'air directement sur un tambour de confection, sous la forme d'une couche (« skim ») d'épaisseur adaptée, avant de recouvrir cette dernière avec le reste de la structure du bandage pneumatique, selon des techniques de fabrication bien connues de l'homme du métier. La

vulcanisation est ensuite effectuée classiquement. Les élastomères TPS supportent bien les contraintes liées à l'étape de vulcanisation.

5 Les pertes en pression des bandages pneumatiques ont ensuite été mesurées.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau V suivant :

10 Tableau V

Ce tableau rassemble les valeurs normalisées (par rapport au bandage pneumatique 5) de la perte en pression des bandages pneumatiques.

	Perte en pression
Bandage pneumatique 5	100
Bandage pneumatique 7	96
Bandage pneumatique 8	118

15

Les bandages pneumatiques selon l'invention (bandages pneumatiques 7 et 8) montrent un niveau en perte de pression au moins équivalent (bandages pneumatiques 7), voire meilleur (bandages pneumatiques 8) que le bandage pneumatique de référence (bandage pneumatique 5).

20

REVENDICATIONS

1. Objet pneumatique pourvu d'une couche élastomère étanche aux gaz de gonflage, ladite couche élastomère comportant à titre d'élastomère majoritaire un élastomère thermoplastique sous forme d'un copolymère à blocs qui comprend :

5

a) un bloc élastomère comportant au moins des unités issues de l'isobutylène, et présentant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à -20°C ,

10

b) un ou plusieurs blocs thermoplastiques, le ou les blocs thermoplastique comprenant chacun au moins un premier bloc constitué d'unités issues d'au moins un monomère polymérisable et au moins un deuxième bloc constitué d'unités issues du β -pinène, le taux desdites unités issues du β -pinène variant de 0,5 à 3 % en moles par rapport au nombre de moles d'unités du copolymère à blocs,

15

ledit copolymère à blocs présentant une masse moléculaire moyenne en poids allant de 120 à 220 kg/mol.

2. Objet selon la revendication 1, caractérisé en ce que le copolymère à blocs présente une structure où le bloc élastomère est relié à une de ses extrémités à un bloc thermoplastique.

20

3. Objet selon la revendication 1, caractérisée en ce que le copolymère à bloc présente une structure linéaire où le bloc élastomère est relié à chacune de ses extrémités à un bloc thermoplastique.

4. Objet selon la revendication 1, caractérisée en ce que le copolymère à bloc présente une structure en étoile, le bloc élastomère étant central et étant relié de 3 à 12 branches, chaque branche étant constituée d'un bloc thermoplastique.

25

5. Objet selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les monomères polymérisables sont choisis parmi les monomères styréniques, et de préférence le monomère polymérisable est le styrène.

30

6. Objet selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le copolymère à blocs présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 130 à 220 kg/mol.

7. Objet selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le copolymère à blocs présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 150 à 200 kg/mol.

5 8. Objet selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le taux d'unités issues du β -pinène varie de 1 à 2,5 % en moles par rapport au nombre de moles d'unités du copolymère à blocs.

10 9. Objet selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les blocs thermoplastiques représentent de 5 à 30 % en poids, par rapport au poids total du copolymère à blocs.

15 10. Objet selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les blocs thermoplastiques représentent de 10 à 20 % en poids, par rapport au poids total du copolymère à blocs.

20 11. Objet selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le bloc élastomère présente une température de transition vitreuse inférieure ou égale à -40°C , de préférence inférieure ou égale à -50°C .

25 12. Objet selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le bloc élastomère comprend de 0,5 à 6 % en poids d'unités issues d'un ou plusieurs diènes conjugués, de préférence de 1,5 à 5 % en poids par rapport au poids total du bloc élastomère.

30 13. Objet selon la revendication 12, caractérisé en ce que le ou les diènes conjugués sont choisis parmi l'isoprène, le 1,3-butadiène, le 1-méthylbutadiène, le 2-méthylbutadiène, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,4-diméthyl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2-méthyl-1,3-pentadiène, le 3-méthyl-1,3-pentadiène, le 4-méthyl-1,3-pentadiène, le 2,3-diméthyl-1,3-pentadiène, le 1,3-hexadiène, le 2-méthyl-1,3-hexadiène, le 3-méthyl-1,3-hexadiène, le 4-méthyl-1,3-hexadiène, le 5-méthyl-1,3-hexadiène, le 2,3-diméthyl-1,3-hexadiène, le 2,4-diméthyl-1,3-hexadiène, le 2,5-diméthyl-1,3-hexadiène, le 2-

neopentylbutadiène, le 1,3-cyclopentadiène, le 1,3-cyclohexadiène, le 1-vinyl-1,3-cyclohexadiène, et leurs mélanges.

5 14. Objet selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche élastomère étanche aux gaz de gonflage comprend en outre une huile d'extension.

15 15. Objet selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'huile d'extension est choisie dans le groupe constitué par les huiles polyoléfiniques, les huiles paraffiniques, les huiles naphéniques, les huiles aromatiques, les huiles minérales et les mélanges de ces huiles.

10 16. Objet selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'huile d'extension est choisie parmi les huiles oléfiniques, et de préférence est une huile polyisobutylène.

15 17. Objet selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, caractérisé en ce que l'huile d'extension a une masse molaire moyenne en nombre allant de 350 à 4000 g/mol, de préférence allant de 400 à 3000 g/mol.

18. Objet selon l'une quelconque des revendications 14 à 17, caractérisé en ce que l'huile d'extension a une teneur supérieure à 5 pce, de préférence comprise entre 5 et 100 pce.

20 19. Objet selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche élastomère étanche aux gaz de gonflage a une épaisseur supérieure ou égale à 0,05 mm, de préférence allant de 0,1 à 10 mm, et plus préférentiellement allant de 0,1 à 2 mm.

25 20. Objet selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche élastomère étanche aux gaz de gonflage est disposée sur la paroi interne de l'objet pneumatique.

30 21. Objet selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit objet est un bandage pneumatique.

22. Procédé pour étanchéifier un objet pneumatique vis-à-vis des gaz de gonflage, dans lequel on incorpore audit objet pneumatique lors de sa fabrication, ou on ajoute audit objet pneumatique après sa

fabrication, une couche élastomère étanche aux gaz de gonflage telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 19.

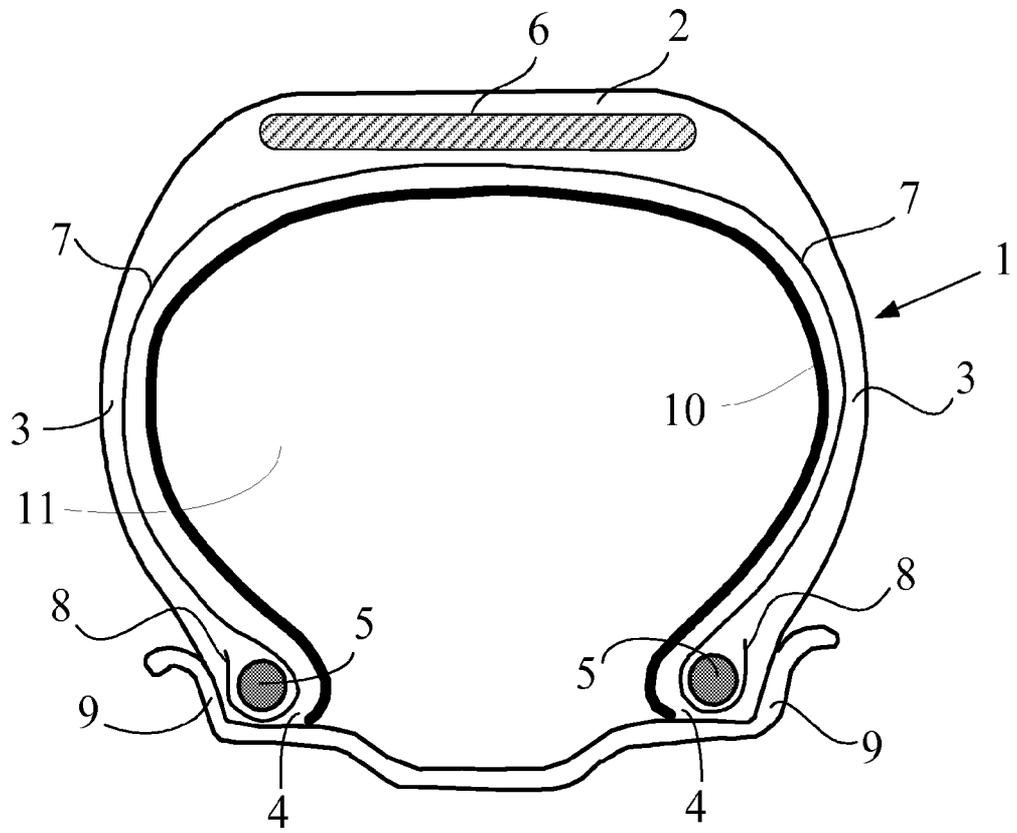
23. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que la couche élastomère étanche aux gaz de gonflage est déposée sur la paroi interne de l'objet pneumatique.

24. Procédé selon la revendication 22 ou 23, caractérisé en ce que l'objet est un bandage pneumatique.

25. Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce que au cours d'une première étape, la couche élastomère étanche aux gaz de gonflage est déposée à plat sur un tambour de confection, avant de recouvrir ladite couche élastomère étanche aux gaz de gonflage du reste de la structure du bandage pneumatique.

26. Utilisation comme couche étanche aux gaz de gonflage, dans un objet pneumatique, d'une couche élastomère telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 19.

FIGURE 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/054930

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08F297/00 B60C1/00 B60C5/14 C08L53/00
 ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C08F B60C C08L

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 practicable, search terms used)
 EPO-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	EP 2 634 215 A1 (KANEKA CORP [JP]) 4 September 2013 (2013-09-04) paragraph [0065]; claims -----	1-26
A	EP 2 774 779 A1 (SUMITOMO RUBBER IND [JP]) 10 September 2014 (2014-09-10) claims; examples -----	1-26
A	JP 2012 111902 A (KANEKA CORP) 14 June 2012 (2012-06-14) abstract -----	1-26
A	FR 2 938 546 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 21 May 2010 (2010-05-21) cited in the application claims; examples -----	1-26

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 application or patent 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 30 May 2016	Date of mailing of the international search report 07/06/2016
--	--

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 Degrendel, Magali
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2016/054930

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2634215	A1	04-09-2013	CN 103201340 A
			EP 2634215 A1
			JP 5887274 B2
			US 2013225765 A1
			WO 2012057051 A1

EP 2774779	A1	10-09-2014	CN 103917380 A
			EP 2774779 A1
			KR 20140088154 A
			RU 2014118360 A
			US 2014246136 A1
			WO 2013069342 A1

JP 2012111902	A	14-06-2012	JP 5667421 B2
			JP 2012111902 A

FR 2938546	A1	21-05-2010	CN 102216357 A
			EP 2358775 A1
			FR 2938546 A1
			US 2011277901 A1
			WO 2010057612 A1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2016/054930

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08F297/00 B60C1/00 B60C5/14 C08L53/00 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08F B60C C08L		
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 CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 2 634 215 A1 (KANEKA CORP [JP]) 4 septembre 2013 (2013-09-04) alinéa [0065]; revendications -----	1-26
A	EP 2 774 779 A1 (SUMITOMO RUBBER IND [JP]) 10 septembre 2014 (2014-09-10) revendications; exemples -----	1-26
A	JP 2012 111902 A (KANEKA CORP) 14 juin 2012 (2012-06-14) abrégé -----	1-26
A	FR 2 938 546 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 21 mai 2010 (2010-05-21) cité dans la demande revendications; exemples -----	1-26
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> 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 30 mai 2016		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 07/06/2016
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 Degrendel, Magali

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2016/054930

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 2634215	A1	04-09-2013	CN 103201340 A	10-07-2013
			EP 2634215 A1	04-09-2013
			JP 5887274 B2	16-03-2016
			US 2013225765 A1	29-08-2013
			WO 2012057051 A1	03-05-2012

EP 2774779	A1	10-09-2014	CN 103917380 A	09-07-2014
			EP 2774779 A1	10-09-2014
			KR 20140088154 A	09-07-2014
			RU 2014118360 A	20-12-2015
			US 2014246136 A1	04-09-2014
			WO 2013069342 A1	16-05-2013

JP 2012111902	A	14-06-2012	JP 5667421 B2	12-02-2015
			JP 2012111902 A	14-06-2012

FR 2938546	A1	21-05-2010	CN 102216357 A	12-10-2011
			EP 2358775 A1	24-08-2011
			FR 2938546 A1	21-05-2010
			US 2011277901 A1	17-11-2011
			WO 2010057612 A1	27-05-2010
