

(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
22 mai 2014 (22.05.2014)

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/075985 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B29D 30/06 (2006.01) B60C 5/14 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2013/073235

(22) Date de dépôt international :
7 novembre 2013 (07.11.2013)

(25) Langue de dépôt :
français

(26) Langue de publication :
français

(30) Données relatives à la priorité :
1260868 15 novembre 2012 (15.11.2012) FR

(71) Déposants : **COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN [FR/FR]**; 12, cours Sablon, F-63000 Clermont-Ferrand (FR). **MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. [CH/CH]**; Route Louis Braille 10, CH-1763 Granges-Paccot (CH).

(72) Inventeurs : **CUSTODERO, Emmanuel**; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35 - Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). **GREI-**

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

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, LT, 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.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : PNEUMATIC TYRE COMPRISING AN INNER RUBBER BONDED BY AN ASSEMBLY OF FIBRES, AND PRODUCTION METHOD THEREOF

(54) Titre : BANDAGE PNEUMATIQUE AVEC UNE GOMME INTERIEURE ADHERISEE PAR UN ASSEMBLAGE DE FIBRES ET SON PROCÉDÉ DE FABRICATION

(57) Abstract : The invention relates to a pneumatic tyre (1) comprising an outer rubbery tread, a casing reinforcement (7), a gas-tight layer (10a, 10b) arranged inside in relation to the casing reinforcement, and a bonding layer adjacent to the gas-tight layer and arranged between the casing reinforcement (7) and the gas-tight layer (10a), the bonding layer of the tyre consisting of a deformable assembly of fibres. The invention also relates to a method for producing such a pneumatic tyre.

(57) Abrégé : L'invention concerne un bandage pneumatique (1) comportant une bande de roulement caoutchouc extérieure, un renfort de carcasse (7), une couche étanche aux gaz (10a, 10b) disposée intérieurement relativement au renfort de carcasse et une couche d'adhésion adjacente à la couche étanche au gaz et disposée entre le renfort de carcasse (7) et la couche étanche aux gaz (10a), dont ladite couche d'adhésion est constituée d'un assemblage déformable de fibres. L'invention concerne aussi un procédé de fabrication d'un tel bandage pneumatique.

FIGURE 1



(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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (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))*

**BANDAGE PNEUMATIQUE AVEC UNE GOMME INTERIEURE ADHERISEE
PAR UN ASSEMBLAGE DE FIBRES ET SON PROCEDÉ DE FABRICATION**

Domaine de l'invention

[0001] La présente invention est relative aux bandages pneumatiques, et plus 5 particulièrement elle se rapporte aux couches étanches aux gaz assurant l'étanchéité de ces bandages pneumatiques.

État de la technique

[0002] 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 10 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 les matériaux de la 15 structure interne du bandage pneumatique de la diffusion d'air provenant de l'espace intérieur au bandage.

[0003] Cette fonction de couche interne ou « gomme intérieure » (“*inner liner*”) étanche est aujourd’hui remplie par des compositions à base de caoutchouc butyl (copolymère d'isobutylène et d'isoprène), reconnues depuis fort longtemps pour leurs 20 excellentes propriétés d'étanchéité.

[0004] Toutefois, un inconvénient bien connu des compositions à base de caoutchouc ou élastomère butyl est qu'elles présentent des pertes hystéritiques importantes, qui plus est sur un spectre large de température, inconvénient qui pénalise la résistance au roulement des bandages pneumatiques.

25 [0005] 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 d'étanchéification.

[0006] Le document WO 2008/145277 des Demandeur·ses divulgue un objet pneumatique pourvu d'une couche étanche aux gaz de gonflage, dans lequel la couche

- 2 -

étanche comporte une composition élastomère comprenant au moins un élastomère thermoplastique à blocs polystyrènes et polyisobutylènes et une huile polybutène.

- [0007] Comparativement à un caoutchouc butyl, l'élastomère thermoplastique présente les avantages majeurs, en raison de sa nature thermoplastique, de pouvoir être travaillé tel quel à l'état fondu (liquide) et par conséquent d'offrir une possibilité de mise en œuvre simplifiée, ainsi que de diminuer la résistance au roulement du bandage pneumatique. En revanche, l'utilisation de ces couches étanches au gaz est limitée par l'absence de liaisons créées lors de la vulcanisation du bandage pneumatique avec les gommes caoutchouteuses adjacentes.
- [0008] Pour résoudre ce problème, le document WO 2010/063427 A1 divulgue un bandage pneumatique comportant un sommet avec une bande de roulement caoutchouteuse extérieure et une armature de sommet, un renfort de carcasse, une couche étanche aux gaz disposée intérieurement relativement au renfort de carcasse et une couche d'adhésion adjacente à la couche étanche au gaz et disposée entre le renfort de carcasse et la couche étanche aux gaz, dans lequel la couche étanche aux gaz est une composition à base d'un élastomère thermoplastique à blocs polystyrènes et polyisobutylènes et la couche d'adhésion est une composition à base d'un élastomère thermoplastique à blocs polystyrène et polydiène insaturé.

- [0009] Cette couche d'adhésion est destinée à renforcer l'adhésion entre la couche élastomère thermoplastique et une couche d'élastomère diénique telle un calandrage de nappe carcasse à base de caoutchouc naturel usuellement utilisé dans les bandages pneumatiques.

Description brève de l'invention

- [0010] L'invention a pour objet un bandage pneumatique similaire dans lequel la couche d'adhésion est constituée d'un assemblage déformable de fibres.

- [0011] Les Demanderesses ont constaté de façon très surprenante que cet assemblage déformable de fibres, lorsqu'il est disposé à cru entre la couche étanche et par exemple le calandrage du renfort de carcasse assure, après la cuisson à température élevée et sous pression, une bonne adhésion de la couche étanche sur le calandrage du bandage pneumatique.

[0012] Cet assemblage déformable de fibres présente de plus l'avantage d'améliorer sensiblement la performance d'étanchéité du bandage pneumatique.

[0013] La présence d'un tel assemblage déformable de fibres imprégné pendant la cuisson sous pression du bandage pneumatique par les matériaux élastomères de la couche 5 étanche d'une part et de la gomme caoutchouteuse adjacente d'autre part permet d'obtenir une cohésion suffisante de la couche étanche avec la gomme caoutchouteuse adjacente.

[0014] La couche étanche aux gaz peut avantageusement être à base d'un élastomère thermoplastique à bloc polyisobutylène et à bloc thermoplastique (« élastomère TPEI »).

[0015] Très avantageusement, la couche étanche aux gaz peut être à base d'un 10 élastomère thermoplastique à bloc polyisobutylène et à bloc polystyrène.

[0016] La cohésion résultant de la présence de l'assemblage déformable de fibres permet ainsi d'utiliser plus aisément de tels élastomères thermoplastiques à blocs polyisobutylènes comme constituant principal des couches étanches aux gaz.

[0017] Selon un autre mode de réalisation, la couche étanche aux gaz peut être à base 15 d'un caoutchouc butyl.

[0018] L'invention a aussi pour objet un procédé de fabrication d'un bandage pneumatique comportant une couche étanche aux gaz, dans lequel on incorpore audit bandage pneumatique lors de sa fabrication une couche d'adhésion, caractérisé en ce qu'on dispose sur la surface radialement externe de ladite couche étanche aux gaz une couche 20 d'adhésion constituée d'un assemblage déformable de fibres.

[0019] Selon un premier mode de réalisation, après avoir déposé à plat ladite couche étanche aux gaz sur un tambour de fabrication, on dispose sur ce tambour ladite couche d'adhésion.

[0020] Selon un mode de réalisation alternatif, avant de déposer à plat ladite couche 25 étanche aux gaz sur un tambour de fabrication, on dépose sur ladite couche étanche aux gaz un assemblage déformable de fibres pour constituer un stratifié.

[0021] L'invention concerne particulièrement les bandages pneumatiques destinés à équiper des véhicules à moteur de type tourisme, SUV (*"Sport Utility Vehicles"*), deux roues (notamment motos), avions, comme des véhicules industriels choisis parmi

camionnettes, « Poids-lourd » – c'est-à-dire métro, bus, engins de transport routier (camions, tracteurs, remorques), véhicules hors-la-route tels qu'engins agricoles ou de génie civil –, autres véhicules de transport ou de manutention.

I. Description détaillée de l'invention

5 [0022] Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des % en masse.

[0023] 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 10 le domaine de valeurs allant de a jusqu'à b (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b).

[0024] De façon usuelle, on utilise indifféremment dans le texte les termes « élastomère » et « caoutchouc » qui sont interchangeables.

I-1. Couche étanche aux gaz

I-1-A. Couche étanche à base de caoutchouc butyl

15 [0025] Par caoutchouc butyl, on entend usuellement un homopolymère d'isobutylène ou un copolymère d'isobutylène avec de l'isoprène (ce caoutchouc butyl fait partie des élastomères diéniques), ainsi que les dérivés halogénés, en particulier généralement bromés ou chlorés, de ces homopolymères et copolymères d'isobutylène et isoprène.

[0026] On citera à titre d'exemples de caoutchouc butyl usuellement utilisés comme 20 constituant des gommes intérieures : les copolymères d'isobutylène et d'isoprène (IIR), les caoutchoucs bromo-butyl tels que le copolymère bromo-isobutylène-isoprène (BIIR) et les caoutchoucs chloro-butyl tels que le copolymère chloro-isobutylène-isoprène (CIIR).

[0027] Par extension de la définition précédente, on inclura également sous 25 l'appellation « caoutchouc butyl » des copolymères d'isobutylène et de dérivés de styrène tels que les copolymères d'isobutylène et méthylstyrène bromé (BIMS) dont fait notamment partie l'élastomère nommé « EXXPRO » commercialisé par la société Exxon.

[0028] Les demandes WO 2006/047509 et WO 2008/145314 présentent des exemples d'utilisation de tels caoutchoucs butyl pour réaliser des gommes intérieures de bandages pneumatiques ainsi que des exemples de formulation de telles gommes intérieures.

[0029] La couche d'adhésion selon un objet de l'invention est utilisable pour renforcer 5 l'adhésion au reste de la structure du bandage pneumatique de toutes les couches étanches à base de caoutchouc butyl, que ce caoutchouc soit le seul élastomère de la couche étanche ou l'élastomère majoritaire de celle-ci.

I-1-B. Couche étanche à base d'un élastomère thermoplastique à bloc polyisobutylène

I.1.B.1 Élastomère thermoplastique à bloc polyisobutylène

10 **[0030]** Les élastomères thermoplastiques à bloc polyisobutylène (ci-après en abrégé « TPEI ») ont une structure intermédiaire entre polymères thermoplastiques et élastomères. Ils sont constitués de séquences rigides thermoplastiques reliées par des séquences souples élastomères polyisobutylène. Ces TPEI peuvent être par exemple des copolymères diblocs, comprenant un bloc thermoplastique et un bloc élastomère, ici polyisobutylène. Ce sont 15 souvent des élastomères triblocs avec deux segments rigides reliés par un segment souple. Les segments rigides et souples peuvent être disposés linéairement, en étoile ou branchés. Typiquement, chacun de ces segments ou blocs contient au minimum plus de 5, généralement plus de 10 unités de base.

[0031] La masse moléculaire moyenne en nombre (notée Mn) de l'élastomère 20 thermoplastique à bloc polyisobutylène est préférentiellement comprise entre 30 000 et 500 000 g/mol, plus préférentiellement comprise entre 40 000 et 400 000 g/mol. En dessous des minima indiqués, la cohésion entre les chaînes du TPEI, notamment en raison de sa dilution éventuelle (en présence d'une huile d'extension), risque d'être affectée ; d'autre part, une augmentation de la température d'usage risque d'affecter les propriétés 25 mécaniques, notamment les propriétés à la rupture, avec pour conséquence une performance diminuée "à chaud". Par ailleurs, une masse Mn trop élevée peut être pénalisante pour la souplesse de la couche étanche aux gaz. Ainsi, on a constaté qu'une valeur comprise dans un domaine de 50 000 à 300 000 g/mol était particulièrement bien adaptée, notamment à une utilisation de l'élastomère thermoplastique à bloc 30 polyisobutylène ou TPEI dans une composition pour un bandage pneumatique.

- 6 -

[0032] La masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) du TPEI est déterminée de manière connue, par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). L'échantillon est préalablement solubilisé dans du tétrahydrofurane à une concentration d'environ 1 g/l ; puis la solution est filtrée sur filtre de porosité 0,45 µm avant injection. L'appareillage 5 utilisé est une chaîne chromatographique « WATERS alliance ». Le solvant d'élution est le tétrahydrofurane, le débit de 0,7 ml/min, la température du système de 35°C et la durée d'analyse de 90 min. On utilise un jeu de quatre colonnes WATERS en série, de dénominations commerciales « STYRAGEL » (« HMW7 », « HMW6E » et deux « HT6E »). Le volume injecté de la solution de l'échantillon de polymère est de 100 µl. Le 10 détecteur est un réfractomètre différentiel « WATERS 2410 » et son logiciel associé d'exploitation des données chromatographiques est le système « WATERS MILLENIUM ». Les masses molaires moyennes calculées sont relatives à une courbe d'étalonnage réalisée avec des étalons de polystyrène.

[0033] L'indice de polydispersité I_p (rappel : $I_p = M_w/M_n$ avec M_w masse moléculaire moyenne en poids) du TPEI est de préférence inférieur à 3 ; plus préférentiellement I_p est inférieur à 2 et encore plus préférentiellement inférieur à 1,5.

[0034] Le bloc élastomérique est composé majoritairement du monomère isobutylène polymérisé. De préférence, le bloc polyisobutylène du copolymère à blocs présente une masse moléculaire moyenne en nombre (" M_n ") allant de 25 000 g/mol à 350 000 g/mol, de 20 préférence 35 000 g/mol à 250 000 g/mol de manière à conférer à l'élastomère thermoplastique de bonnes propriétés élastomériques et une tenue mécanique suffisante et compatible avec l'application gomme interne d'un bandage pneumatique.

[0035] De préférence, le bloc polyisobutylène du copolymère à blocs présente en outre une température de transition vitreuse ("Tg") inférieure ou égale à - 20°C, plus préférentiellement inférieure à - 40°C. Une valeur de Tg supérieure à ces minima peut diminuer les performances de la couche étanche lors d'une utilisation à très basse température ; pour une telle utilisation, la Tg du bloc polyisobutylène du copolymère à blocs est plus préférentiellement encore inférieure à - 50°C.

[0036] Le bloc polyisobutylène du TPEI peut aussi comprendre avantageusement 30 également un taux d'unités issues d'un ou de plusieurs diènes conjugués insérées dans la

chaîne polymérique allant préférentiellement jusqu'à 16% en poids par rapport au poids du bloc polyisobutylène. Au dessus de 16%, on peut observer une baisse de la résistance à la thermooxydation et à l'oxydation à l'ozone de la couche étanche contenant l'élastomère thermoplastique à bloc polyisobutylène utilisée dans un pneumatique.

5 [0037] Les diènes conjugués pouvant être copolymérisés avec l'isobutylène pour constituer le bloc polyisobutylène sont des diènes conjugués en C₄ – C₁₄. De préférence, ces diènes conjugués sont choisis parmi l'isoprène, le butadiène, le 1-méthylbutadiène, le 2- méthylbutadiène, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,4-diméthyl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2-méthyl-1,3-pentadiène, le 3-méthyl-1,3-pentadiène, le 4-méthyl-1,3-pentadiène, le 2,3-diméthyl-1,3-pentadiène, le 1,3-hexadiène, le 2-méthyl-1,3-hexadiène, le 3-méthyl-1,3-hexadiène, le 4-méthyl-1,3-hexadiène, le 5-méthyl-1,3-hexadiène, le 2,3-diméthyl-1,3-hexadiène, le 2,4-diméthyl-1,3-hexadiène, le 2,5-diméthyl-1,3-hexadiène, le 2-neopentylbutadiène, le 1,3-cyclopentadiène, le 1,3-cyclohexadiène, 1-vinyl-1,3-cyclohexadiène ou leur mélange. Plus préférentiellement le diène conjugué est l'isoprène
10 ou un mélange contenant de l'isoprène.
15

[0038] Le bloc polyisobutylène, selon un aspect avantageux d'un objet de l'invention, peut être halogéné et comporter des atomes d'halogène dans sa chaîne. Cette halogénéation permet d'améliorer la compatibilité de la couche étanche avec les autres éléments adjacents constitutifs d'un bandage pneumatique. L'halogénéation se fait au moyen de brome ou de
20 chlore, préférentiellement du brome, sur les unités issues de diènes conjugués de la chaîne polymérique du bloc polyisobutylène. Seule une partie de ces unités réagit avec l'halogène.

[0039] On utilisera pour la définition des blocs thermoplastiques la caractéristique de température de transition vitreuse (Tg) du bloc rigide thermoplastique. Cette caractéristique est bien connue de l'homme du métier. Elle permet notamment de choisir la température de mise en œuvre industrielle (transformation). Dans le cas d'un polymère (ou d'un bloc de polymère) amorphe, la température de mise en œuvre est choisie sensiblement supérieure à la Tg du bloc thermoplastique. Dans le cas spécifique d'un polymère (ou d'un bloc de polymère) semi-cristallin, on peut observer une température de fusion alors supérieure à la température de transition vitreuse. Dans ce cas, c'est plutôt la température
25 de fusion (Tf) qui permet de choisir la température de mise en œuvre du polymère (ou bloc
30

de polymère) considéré. Ainsi, par la suite, lorsqu'on parlera de « Tg (ou Tf, le cas échéant) », il faudra considérer qu'il s'agit de la température utilisée pour choisir la température de mise en œuvre.

[0040] De préférence, l'élastomère thermoplastique à bloc polyisobutylène selon un 5 objet de l'invention comprend, à au moins l'une des extrémités du bloc polyisobutylène, un bloc thermoplastique dont la température de transition vitreuse (ou la température de fusion, le cas échéant) est supérieure ou égale à 100°C.

[0041] Selon un premier mode de réalisation, le TPEI est choisi parmi les élastomères thermoplastiques styréniques à bloc polyisobutylène (« TPSI »).

10 [0042] Le bloc thermoplastique styrénique est ainsi constitué d'au moins un monomère polymérisé à base de styrène, non substitué comme substitué ; parmi les styrènes substitués peuvent être cités par exemple les méthylstyrènes (par exemple l'o-méthylstyrène, le m-méthylstyrène ou le p-méthylstyrène, l'alpha-méthylstyrène, l'alpha-2-diméthylstyrène, l'alpha-4-diméthylstyrène ou le diphenyléthylène), le para-tertio-butylstyrène, les 15 chlorostyrènes (par exemple l'o-chlorostyrène, le m-chlorostyrène, le p-chlorostyrène, le 2,4-dichlorostyrène, le 2,6-dichlorostyrène ou le 2,4,6-trichlorostyrène), les bromostyrènes (par exemple l'o-bromostyrène, le m-bromostyrène, le p-bromostyrène, le 2,4-dibromostyrène, le 2,6-dibromostyrène ou les 2,4,6-tribromostyrène), les fluorostyrènes (par exemple l'o-fluorostyrène, le m-fluorostyrène, le p-fluorostyrène, le 2,4-difluorostyrène, le 2,6-difluorostyrène ou les 2,4,6-trifluorostyrène) ou encore le para-hydroxy-styrène.

[0043] De préférence, l'élastomère thermoplastique TPSI est à blocs polystyrène et polyisobutylène.

25 [0044] Préférentiellement, un tel TPSI est un élastomère dibloc styrène/ isobutylène (en abrégé « SIB »).

[0045] Plus préférentiellement encore, un tel TPSI est un élastomère tribloc styrène/ isobutylène/ styrène (en abrégé « SIBS »).

[0046] Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le taux pondéral de styrène (non substitué ou substitué), dans l'élastomère styrénique est compris entre 5% et

50%. En dessous du minimum indiqué, le caractère thermoplastique de l'élastomère risque de diminuer de manière sensible tandis qu'au-dessus du maximum préconisé, l'élasticité de la couche étanche peut être affectée. Pour ces raisons, le taux de styrène est plus préférentiellement compris entre 10 et 40%, en particulier entre 15 et 35%.

5 [0047] Les élastomères TPSI peuvent être mis en œuvre de façon classique, par extrusion ou moulage, par exemple à partir d'une matière première disponible sous la forme de billes ou de granulés.

[0048] Les élastomères TPSI sont disponibles commercialement, vendus par exemple en ce qui concerne les SIB et SIBS par la société KANEKA sous la dénomination 10 « SIBSTAR » (e.g. "Sibstar 103T", "Sibstar 102T", "Sibstar 073T" ou "Sibstar 072T" pour les SIBS, "Sibstar 042D" pour les SIB). Ils ont par exemple été décrits, ainsi que leur synthèse, dans les documents brevet EP 731 112, US 4 946 899, US 5 260 383. Ils ont été développés tout d'abord pour des applications biomédicales puis décrits dans diverses applications propres aux élastomères TPSI, aussi variées que matériel médical, pièces pour 15 automobile ou pour électroménager, gaines pour fils électriques, pièces d'étanchéité ou élastiques (voir par exemple EP 1 431 343, EP 1 561 783, EP 1 566 405, WO 2005/103146).

[0049] Selon un second mode de réalisation, les élastomères TPEI peuvent aussi comprendre un bloc thermoplastique ayant une Tg (ou Tf, le cas échéant) supérieure ou 20 égale à 100°C et constitué à partir de monomères polymérisés autres que des monomères styréniques (en abrégé « TPNSI »). De tels monomères peuvent être choisis parmi les composés suivants et leurs mélanges :

- l'acénaphthylène : l'homme de l'art pourra par exemple se référer à l'article de Z. Fodor et J.P. Kennedy, Polymer Bulletin 1992 29(6) 697-705 ;
- l'indène et ses dérivés tels que par exemple le 2-méthylindène, le 3-méthylindène, le 25 4-méthylindène, les diméthyl-indène, le 2-phénylindène, le 3-phénylindène et le 4-phénylindène ; l'homme de l'art pourra par exemple se référer au document de brevet US4946899, par les inventeurs Kennedy, Puskas, Kaszas et Hager et aux documents J. E. Puskas, G. Kaszas, J.P. Kennedy, W.G. Hager Journal of Polymer Science Part

- 10 -

A : Polymer Chemistry (1992) 30, 41 et J.P. Kennedy, N. Meguriya, B. Keszler, Macromolecules (1991) 24(25), 6572-6577 ;

- l'isoprène, conduisant alors à la formation d'un certain nombre d'unités polyisoprène 1,4-trans et d'unités cyclisées selon un processus intramoléculaire ; l'homme de l'art pourra par exemple se référer aux documents G. Kaszas, J.E. Puskas, .P. Kennedy Applied Polymer Science (1990) 39(1) 119-144 et J.E. Puskas, G. Kaszas, J.P. Kennedy, Macromolecular Science, Chemistry A28 (1991) 65-80 ;
- les esters de l'acide acrylique, de l'acide crotonique, de l'acide sorbique, de l'acide méthacrylique, les dérivés de l'acrylamide, les dérivés du méthacrylamide, les dérivés de l'acrylonitrile, les dérivés du méthacrylonitrile et leurs mélanges. On peut citer plus particulièrement, l'acrylate d'adamantyle, le crotonate d'adamantyle, le sorbate d'adamantyle, l'acrylate de 4-biphenylyle, 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-dimethyladamantyle, le crotonate de 3,5-dimethyladamantyle, 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'isobornyle, le méthacrylate de tétradécyle, le méthacrylate de triméthylsilyle, le méthacrylate de 2,3-xylényle, le méthacrylate de 2,6-xylényle, l'acrylamide, le N-sec-butylacrylamide, le N-tert-butylacrylamide, le N,N-diisopropylacrylamide, le N-1méthylbutylacrylamide, le N-méthyl-N-phénylacrylamide, le morpholylacrylamide, le piperidylacrylamide, le N-tert-butylméthacrylamide, le 4-butoxycarbonylphenylméthacrylamide, le 4-carboxyphenylméthacrylamide, 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.

[0050] Selon une variante, le monomère polymérisé autre qu'un monomère styrénique peut être copolymérisé avec au moins un autre monomère de manière à former un bloc thermoplastique ayant une Tg (ou Tf) supérieure ou égale à 100°C. Selon cet aspect, la fraction molaire en monomère polymérisé autre qu'un monomère styrénique, par rapport au nombre total de motifs du bloc thermoplastique, doit être suffisante pour atteindre une Tg (ou Tf) supérieure ou égale à 100°C, préférentiellement supérieure ou égale à 130°C, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 150°C, voire même supérieure ou égale à 200°C. Avantageusement la fraction molaire de cet autre co-monomère peut aller de 0 à 90%, plus préférentiellement de 0 à 75% et encore plus préférentiellement de 0 à 50%.

[0051] A titre d'illustration, cet autre monomère susceptible de copolymériser avec le monomère polymérisé autre qu'un monomère styrénique, peut être choisi parmi les monomères diènes, plus particulièrement, les monomères diènes conjugués ayant 4 à 14 atomes de carbone, et les monomères de type vinylaromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone.

[0052] Lorsque le co-monomère est un diène conjugué ayant 4 à 14 atomes de carbone, il représente avantageusement une fraction molaire par rapport au nombre total de motifs du bloc thermoplastique allant de 0 à 25%. A titre de diènes conjugués utilisables dans les blocs thermoplastiques selon un objet de l'invention conviennent ceux décrits plus haut, à savoir l'isoprène, le butadiène, le 1-méthylbutadiène, le 2- méthylbutadiène, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,4-diméthyl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2-méthyl-1,3-pentadiène, le 3-méthyl-1,3-pentadiène, le 4-méthyl-1,3-pentadiène, le 2,3-diméthyl-1,3-pentadiène, le 2,5-diméthyl-1,3-pentadiène, le 1,3-hexadiène, le 2-méthyl-1,3-hexadiène, le 3-méthyl-1,3-hexadiène, le 4-méthyl-1,3-hexadiène, le 5-méthyl-1,3-hexadiène, le 2,5-diméthyl-1,3-hexadiène, le 2-neopentylbutadiène, le 1,3-cyclopentadiène, le 1,3-cyclohexadiène, 1-vinyl-1,3-cyclohexadiène ou leurs mélanges.

[0053] Lorsque le co-monomère est de type vinylaromatique, il représente avantageusement une fraction en motifs sur le nombre total de motifs du bloc thermoplastique de 0 à 90%, préférentiellement allant de 0 à 75% et encore plus préférentiellement allant de 0 à 50%. A titre de composés vinylaromatiques conviennent notamment les monomères styréniques cités plus haut, à savoir les méthylstyrènes, le para-tertio-butylstyrène, les chlorostyrènes, les bromostyrènes, les fluorostyrènes ou encore le para-hydroxy-styrène. De préférence, le co-monomère de type vinylaromatique est le styrène.

[0054] On peut citer à titre d'exemples illustratifs mais non limitatifs, des mélanges de co-monomères et pouvant être utilisés pour la préparation de blocs thermoplastiques ayant une Tg supérieure ou égale à 100°C, constitués d'indène et de dérivés du styrène, notamment le para-méthylstyrène ou le para-tertiobutyle styrène. L'homme de l'art pourra alors se référer aux documents J.E. Puskas, G. Kaszas, J.P. Kennedy, W.G. Hager, Journal of Polymer Science part A : Polymer Chemistry 1992 30, 41 ou J.P. Kennedy, S. Midha, Y. Tsungae, Macromolecules (1993) 26, 429.

[0055] Préférentiellement, un élastomère thermoplastique TPNSI est un copolymère dibloc : bloc thermoplastique / bloc isobutylène. Plus préférentiellement encore, un tel élastomère thermoplastique TPNSI est un copolymère tribloc : bloc thermoplastique / bloc isobutylène / bloc thermoplastique.

I.1.B.2 Composition étanche aux gaz à base d'un élastomère thermoplastique à bloc polyisobutylène

[0056] A titre de couche étanche à l'air ou plus généralement tout gaz de gonflage, on utilise préférentiellement une composition élastomère comportant un ou plusieurs élastomères thermoplastiques à bloc polyisobutylène tels que précédemment décrits. Le composant majoritaire de cette composition est de préférence ce ou ces TPEI, c'est-à-dire que la composition comporte plus de 50 pce (parties pour cent parties d'élastomère) de ce ou ces TPEI.

[0057] La couche étanche aux gaz décrite ci-dessus pourrait éventuellement comporter d'autres élastomères que le ou les TPEI, de préférence dans une quantité minoritaire (inférieure à 50 pce). De tels élastomères complémentaires pourraient être par exemple des

élastomères diéniques tels que du caoutchouc naturel ou un polyisoprène synthétique, un caoutchouc butyl voire d'autres élastomères thermoplastiques styréniques saturés, dans la limite de la compatibilité de leurs microstructures. Dans un tel cas et de préférence, le taux d'élastomère TPEI dans la composition étanche est supérieur à 70 pce, en particulier 5 compris dans un domaine de 80 à 100 pce.

- [0058] Toutefois, selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel, le ou les TPEI, en particulier SIB ou SIBS, sont les seuls élastomères thermoplastiques, et plus généralement les seuls élastomères présents dans la couche étanche aux gaz ; en conséquence, dans un tel cas, leur taux est égal à 100 pce.
- 10 [0059] Le TPEI ci-dessus décrit, en particulier SIB ou SIBS, est suffisant à lui seul pour que soit remplie, dans la couche élastomère, la fonction d'étanchéité aux gaz vis-à-vis des bandages pneumatiques dans lesquels ils sont utilisés.

[0060] A ce TPEI peut être toutefois associée, à titre d'agent plastifiant, une huile d'extension (ou huile plastifiante) dont la fonction est de faciliter la mise en œuvre, 15 particulièrement l'intégration dans un objet pneumatique par un abaissement du module et une augmentation du pouvoir tackifiant de la couche étanche aux gaz.

[0061] On peut utiliser toute huile d'extension, de préférence à caractère faiblement polaire, apte à étendre, plastifier des élastomères, notamment thermoplastiques.

[0062] 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 qui sont par nature solides.

[0063] De préférence, l'huile d'extension est choisie dans le groupe constitué par les huiles polyoléfiniques (c'est-à-dire issues de la polymérisation d'oléfines, monooléfines ou dioléfines), les huiles paraffiniques, les huiles naphténiques (à basse ou haute viscosité), 25 les huiles aromatiques, les huiles minérales et les mélanges de ces huiles.

[0064] On utilise préférentiellement des huiles polybutènes, particulièrement des huiles polyisobutylènes (en abrégé « PIB ») qui ont démontré le meilleur compromis de

propriétés comparativement aux autres huiles testées, notamment à des huiles du type paraffiniques.

[0065] A titre d'exemples, des huiles polyisobutylène sont commercialisées notamment par la société UNIVAR sous la dénomination "Dynapak Poly" (e.g. "Dynapak Poly 190"), 5 par BASF sous les dénominations "Glissopal" (e.g. "Glissopal 1000") ou "Oppanol" (e.g. "Oppanol B12"), par INEOS Oligomer sous la dénomination "Indopol H1200". Des huiles paraffiniques sont commercialisées par exemple par Exxon sous la dénomination "Telura 618" ou par Repsol sous la dénomination "Extensol 51".

[0066] La masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) de l'huile d'extension est 10 préférentiellement comprise entre 200 et 25 000 g/mol, plus préférentiellement encore comprise entre 300 et 10 000 g/mol. Pour des masses Mn trop basses, il existe un risque de migration de l'huile à l'extérieur de la composition, tandis que des masses trop élevées peuvent entraîner une rigidification excessive de cette composition. Une masse Mn comprise entre 350 et 4 000 g/mol, en particulier entre 400 et 3 000 g/mol, s'est avérée 15 constituer un excellent compromis pour les applications visées, en particulier pour une utilisation dans un bandage pneumatique.

[0067] La masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) de l'huile d'extension est déterminée par SEC, l'échantillon étant préalablement solubilisé dans du tétrahydrofurane à une concentration d'environ 1 g/l ; puis la solution est filtrée sur filtre de porosité 0,45µm 20 avant injection. L'appareillage est la chaîne chromatographique "WATERS alliance". Le solvant d'élution est le tétrahydrofurane, le débit de 1 ml/min, la température du système de 35°C et la durée d'analyse de 30 min. On utilise un jeu de deux colonnes "WATERS" de dénomination "STYRAGEL HT6E". Le volume injecté de la solution de l'échantillon de polymère est de 100 µl. Le détecteur est un réfractomètre différentiel "WATERS 2410" 25 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.

[0068] L'homme du métier saura, à la lumière de la description et des exemples de réalisation qui suivent, ajuster la quantité d'huile d'extension en fonction des conditions

particulières d'usage de la couche élastomère étanche aux gaz, notamment du bandage pneumatique dans lequel elle est destinée à être utilisée.

[0069] Si une huile d'extension est utilisée, on préfère que son taux d'extension soit supérieur à 5 pce, en particulier compris entre 5 et 100 pce. En dessous du minimum indiqué, la couche étanche aux gaz 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 couche étanche aux gaz et de perte d'étanchéité pouvant être néfaste selon l'application considérée.

[0070] Pour ces raisons, en particulier pour une utilisation de la couche 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.

[0071] La couche étanche aux gaz peut aussi comporter des charges lamellaires.

[0072] L'utilisation de charge lamellaire permet avantageusement d'abaisser le coefficient de perméabilité (donc d'augmenter l'étanchéité) de la composition élastomère, sans augmenter de façon excessive son module, ce qui permet de conserver la facilité d'intégration de la couche étanche dans l'objet pneumatique.

[0073] Les charges dites lamellaires (en anglais "*platy fillers*") sont bien connues de l'homme du métier. Elles ont été utilisées notamment dans des bandages pneumatiques pour réduire la perméabilité des couches étanches aux gaz conventionnelles à base de caoutchouc butyl. Dans ces couches à base de butyl, elles sont généralement utilisées à des taux relativement faibles, n'excédant pas le plus souvent 10 à 15 pce (voir par exemple les documents brevet US 2004/0194863, WO 2006/047509). Elles ont aussi été utilisées dans des couches étanches à base de TPEI, voir les documents WO 2009/007064 et WO 2011/012529.

[0074] Elles se présentent généralement sous forme de plaques, plaquettes, feuilles ou feuillets empilés, avec une anisométrie plus ou moins marquée. Leur rapport de forme ($F = L/E$) est généralement supérieur à 3, plus souvent supérieur à 5 ou à 10, L représentant la longueur (ou plus grande dimension) et E l'épaisseur moyenne de ces charges lamellaires, ces moyennes étant calculées en nombre. Des rapports de forme atteignant

plusieurs dizaines voire centaines sont fréquents. Leur longueur moyenne est de préférence supérieure à 1 µm (c'est-à-dire qu'il s'agit alors de charges lamellaires dites micrométriques), typiquement comprise entre quelques µm (par exemple 5 µm) et quelques centaines de µm (par exemple 500 voire 800 µm).

5 [0075] Préférentiellement, les charges lamellaires utilisées conformément à l'invention sont choisies dans le groupe constitué par les graphites, les phyllosilicates et les mélanges de telles charges. Parmi les phyllosilicates, on citera notamment les argiles, talcs, micas, kaolins, ces phyllosilicates pouvant être modifiés ou non par exemple par un traitement de surface ; à titre d'exemples de tels phyllosilicates modifiés, on peut citer notamment des
10 micas recouverts d'oxyde de titane, des argiles modifiées par des tensioactifs ("*organoclays*").

[0076] On utilise préférentiellement des charges lamellaires à faible énergie de surface, c'est-à-dire relativement apolaires, telles que celles choisies dans le groupe constitué par les graphites, les talcs, les micas et les mélanges de telles charges, ces dernières pouvant
15 être modifiées ou non, plus préférentiellement encore dans le groupe constitué par les graphites, les talcs et les mélanges de telles charges. Parmi les graphites peuvent être cités notamment les graphites naturels, les graphites expansés ou les graphites synthétiques.

[0077] Comme exemples de micas, on peut citer les micas commercialisés par la société CMMP (Mica-MU®, Mica-Soft®, Briomica® par exemple), ceux commercialisés par la
20 société YAMAGUCHI (A51S, A41S, SYA-21R, SYA-21RS, A21S, SYA-41R), les vermiculites (notamment la vermiculite Shawatec® commercialisée par CMMP ou la vermiculite Microlite® commercialisée par W.R. Grace), les micas modifiés ou traités (par exemple, la gamme Iridin® commercialisée par Merck). Comme exemples de graphites, on peut citer les graphites commercialisés par la société Timcal (gamme Timrex®).
25 Comme exemple de talcs, on peut citer les talcs commercialisés par la société Luzenac.

[0078] Les charges lamellaires décrites ci-dessus peuvent être utilisées à des taux variables, notamment compris entre 2 et 30 % en volume de composition élastomère, et de préférence entre 3 et 20 % en volume.

[0079] L'introduction des charges lamellaires dans le TPEI peut être réalisée selon divers procédés connus, par exemple par mélangeage en solution, par mélangeage en masse dans un mélangeur interne, ou encore par mélangeage par extrusion.

[0080] La couche étanche peut aussi comporter divers additifs, notamment ceux usuuellement présents dans les couches étanches à l'air et/ou les couches adhésives connues de l'homme du métier, par exemple des charges renforçantes telles que du noir de carbone ou de la silice, des charges non renforçantes ou inertes, des plastifiants autres que ceux précités, des agents de protection tels que antioxydants ou antiozonants, anti-UV, des agents colorants avantageusement utilisables pour la coloration des compositions, divers agents de mise en œuvre ou autres stabilisants.

[0081] La couche étanche à l'air 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. En particulier, selon un mode de réalisation préférentiel, la couche étanche présente un module sécant en extension, à 10% d'allongement, 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.

[0082] De préférence, la couche étanche à l'air précédemment décrite a une épaisseur supérieure à 0,05 mm, plus préférentiellement comprise entre 0,1 et 10 mm (par exemple de 0,2 à 2 mm).

[0083] On comprendra aisément que, selon les domaines d'application spécifiques, les dimensions et les pressions en jeu, le mode de mise en œuvre de l'invention peut varier, la première couche étanche à l'air comportant en fait plusieurs gammes préférentielles d'épaisseur. Ainsi, par exemple, pour des bandages pneumatiques de type tourisme, elles peuvent avoir une épaisseur d'au moins 0,3 mm, préférentiellement comprise entre 0,5 et 2 mm. Selon un autre exemple, pour des bandages pneumatiques de véhicules poids lourds ou agricole, l'épaisseur préférentielle peut se situer entre 1 et 3 mm. Selon un autre exemple, pour des bandages pneumatiques de véhicules dans le domaine du génie civil ou pour avions, l'épaisseur préférentielle peut se situer entre 2 et 10 mm.

I-2. Assemblage déformable de fibres

[0084] Un élément essentiel de la couche d'adhésion selon un aspect de l'invention est d'être constitué d'un assemblage déformable de fibres.

[0085] On entend par « assemblage de fibres », tout produit manufacturé constitué d'un voile, d'une nappe ou d'un matelas de fibres, qu'elles soient réparties directionnellement ou par hasard, et dont les fibres sont enchevêtrées ou entremêlées bidimensionnellement ou tridimensionnellement pour les intissés ou tissées pour les tissés. Par extension, sont aussi compris des nappes ou matelas de fibres réalisés par projection de fibres courtes, par exemple.

10 [0086] On entend par « assemblage déformable de fibres », tout assemblage de fibres dans lequel les fibres peuvent aisément glisser les unes par rapport aux autres et par conséquence qui supporte une déformation notable sans se déchirer et en n'opposant qu'une faible résistance dans au moins une direction.

15 [0087] Les fibres peuvent être des filaments, des monofils ou des assemblages multifilamentaires.

[0088] Les modes de fabrication de tels assemblages de fibres, tissés ou intissés sont bien connus, notamment par aiguilletage ou foulage pour les assemblages tels les feutres.

20 [0089] La présence de cet assemblage déformable de fibres, tissé ou intissé permet, de créer lors de la cuisson du bandage pneumatique une adhésion notable entre la couche étanche aux gaz et le mélange caoutchouteux adjacent par imprégnation de l'assemblage déformable de fibres par ces deux compositions réalisée lors de la cuisson sous forte pression et à température élevée.

25 [0090] Bien entendu, l'assemblage de fibres doit être mis en place lors de la fabrication du bandage pneumatique de telle sorte que la déformabilité de l'assemblage dans la direction circonférentielle soit suffisante pour permettre la conformation mais aussi les déformations en roulage du bandage pneumatique.

[0091] Selon un premier mode de réalisation, l'assemblage déformable de fibres est un intissé ou non-tissé.

[0092] Les fibres d'un tel assemblage non tissé ou intissé ne doivent pas être rigidement liées les unes aux autres pour donner à l'assemblage de fibres la capacité de suivre la conformation du bandage pneumatique lors de sa fabrication. Ainsi les intissés conformes à un objet de l'invention ne comportent pas de produit d'adhésion ou liant usuellement destiné à consolider le voile ou matelas intissé.

[0093] Un exemple d'un tel assemblage non tissé est commercialisé par la société PGI avec la référence NLC10-501. Les fibres sont en polyester et l'intissé a une épaisseur de 0,3 mm et un grammage de 50 g/m².

[0094] Selon un deuxième mode de réalisation, l'assemblage déformable de fibres est un tissu dont l'extensibilité dans au moins une direction est supérieure à 60 %, et de préférence supérieure à 100 %.

[0095] L'extensibilité de tels tissus permet à l'assemblage de suivre la conformation du bandage pneumatique lors de sa fabrication. Cette extensibilité peut être liée à la technique d'assemblage des fibres, par exemple par tricotage, ou encore au mode de réalisation des fibres elles-mêmes pour les rendre élastiques.

[0096] Un exemple de tissu élastique est le tricot commercialisé par la société Milliken sous la référence 2700 composé de 82% de fibres de polyamide 6 et de 18% de polyuréthane de 44 dTex.

[0097] Selon un troisième mode de réalisation, l'assemblage déformable de fibres est un matelas bidimensionnel de fibres courtes, obtenu par exemple par la projection de fibres courtes, c'est-à-dire de fibres dont la longueur est comprise entre quelques millimètres et quelques centimètres. Les fibres ne sont pas liées entre elles et un tel assemblage n'exerce pratiquement aucun effort de rappel en cas de déformation.

[0098] De préférence, le rapport entre la longueur et le diamètre des fibres de l'assemblage déformable est supérieur à 20 et très préférentiellement supérieur à 50, voire encore supérieur à 100.

[0099] Les fibres de l'assemblage déformable de fibres peuvent être choisies parmi des fibres textiles d'origine naturelle, par exemple, dans le groupe des fibres de soie, de coton, de bambou, de cellulose, de laine et de leurs mélanges.

[00100] Des exemples d'assemblages de fibres de laine sont les feutres « PLB » et « MLB » de la société Laouureux.

[00101] Les fibres de l'assemblage déformable de fibres peuvent aussi être choisies dans le groupe des fibres textiles synthétiques, par exemple de polyester, de polyamide, de carbone, d'aramide, de polyéthylène, de polypropylène, de polyacrylonitrile, de polyimide, de polysulfones, de polyéther sulfones, de polyuréthannes, d'alcool polyvinyle et leurs mélanges.

[00102] Les assemblages de fibres peuvent être indifféremment composés de plusieurs types de fibres d'un même groupe ou de groupes différents tels que précédemment décrits.

10 [00103] De préférence, le poids par unité de surface ou grammage de l'assemblage déformable de fibres avant imprégnation d'un matériau élastomère est supérieur à 1 g/m², plus préférentiellement supérieur à 10 g/m² et encore plus préférentiellement compris entre 20 et 120 g/m².

15 [00104] Un tel faible grammage de l'assemblage déformable de fibres permet d'obtenir une excellente imprégnation par les matériaux élastomères adjacents sous pression et à chaud.

20 [00105] De préférence, l'épaisseur de l'assemblage déformable de fibres avant son imprégnation est inférieure à 1 millimètre, de préférence inférieure à 500 micromètres et très préférentiellement inférieure à 200 micromètres. Cela facilite une bonne imprégnation des fibres par les élastomères adjacents. Cette imprégnation s'effectue pendant la vulcanisation du bandage pneumatique à une température supérieure à 150°C et à une pression supérieure à 10 bars. Cela assure une excellente imprégnation des matériaux élastomères adjacents sans laisser de vides.

II. Exemple de réalisation de l'invention

25 [00106] La couche étanche aux gaz avec couche d'adhésion selon un objet de l'invention est avantageusement utilisable dans les bandages pneumatiques de tous types de véhicules, en particulier dans les bandages pour véhicules tourisme susceptibles de rouler à très haute vitesse ou les bandages pour véhicules industriels tels que poids-lourd.

[00107] A titre d'exemple, la figure unique annexée représente de manière très schématique (sans respect d'une échelle spécifique), une coupe radiale d'un bandage pneumatique conforme à l'invention destiné à un véhicule du type tourisme.

[00108] Cette figure 1 comporte un repère orthogonal, Y correspond à la direction axiale, 5 en référence à l'axe de rotation du bandage pneumatique, YY', Z correspond à la direction radiale, de l'axe de rotation vers le sommet du bandage pneumatique et X correspond à la direction longitudinale ou circonférentielle. En tout point, X est normal aux directions Y et Z.

[00109] Ce bandage pneumatique 1 comporte un sommet 2 renforcé par une armature de 10 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 ou renfort de carcasse 7 est enroulée autour des deux tringles 5 dans chaque bourrelet 4, le retournement 8 de cette armature 7 étant par exemple disposé vers l'extérieur du pneumatique 1 qui est ici 15 représenté monté sur sa jante 9. L'armature de carcasse 7 est de manière connue en soi constituée d'au moins une nappe renforcée par des câbles dits "radiaux", par exemple textiles ou métalliques, c'est-à-dire que ces câbles sont disposés pratiquement parallèles les uns aux autres et s'étendent d'un bourrelet à l'autre de manière à former un angle compris entre 80° et 90° avec le plan circonférentiel médian (plan perpendiculaire à l'axe de 20 rotation du pneumatique qui est situé à mi-distance des deux bourrelets 4 et passe par le milieu de l'armature de sommet 6).

[00110] Le bandage pneumatique 1 est tel que sa paroi interne comporte un stratifié multicouche (10) comportant au moins deux couches (10a, 10b), étanche à l'air grâce à sa première couche (10a) disposée du côté de la cavité interne 11, et adhésif au reste de la 25 structure du pneumatique (par exemple son armature de carcasse) grâce à sa couche d'adhésion (10b) radialement plus externe. Cette couche d'adhésion est constituée d'un assemblage déformable de fibres, de façon à pouvoir supporter la conformation du bandage pneumatique ainsi que les déformations en roulage. Si l'assemblage de fibres a une direction préférentielle de déformabilité, l'assemblage doit être disposé dans le bandage 30 pneumatique de telle sorte que cette direction préférentielle soit orientée

circonférentiellement. Conformément à un mode de réalisation préférentiel de l'invention, les deux couches (10a, 10b) couvrent substantiellement toute la paroi interne du bandage pneumatique, se prolongeant d'un flanc à l'autre, au moins jusqu'au niveau du crochet de jante lorsque le bandage pneumatique est en position montée.

5 [00111] Dans cet exemple, la couche 10a (d'épaisseur 0,75 mm environ) comporte un élastomère SIBS ("Sibstar 102T" avec un taux de styrène d'environ 15%, une Tg d'environ - 65°C et une masse moléculaire moyenne Mn d'environ 90 000 g/mol), 28 pce (soit 5% en volume de la première couche) d'une charge lamellaire ("Mica-Soft 15") et une huile d'extension polyisobutylène ("Indopol H1200") à un taux pondéral d'environ 65 pce.

10 [00112] La couche 10a a été préparée comme suit. Le mélange des trois constituants (SIBS, charge lamellaire et huile) a été réalisé de manière conventionnelle, à l'aide d'une extrudeuse bi-vis ($L/D = 40$), à une température typiquement supérieure à la température de fusion de la composition (environ 190°C). L'extrudeuse utilisée comportait une première alimentation (trémie) pour le SIBS, une deuxième alimentation (trémie) pour la 15 charge lamellaire et enfin une pompe d'injection liquide sous pression pour l'huile d'extension polyisobutylène ; elle était pourvue d'une filière permettant d'extruder le produit aux dimensions souhaitées. La couche étanche aux gaz a été extrudée à une température de 220°C.

[00113] La couche d'adhésion 10b était quant à elle un assemblage déformable de fibres 20 constitué d'un tissu intissé ou non tissé de polyester de 0,3 mm d'épaisseur et de grammage 50 g/m² de référence NLC10-501 commercialisé par la société PGI.

[00114] Un tel stratifié bi-couches tel que précédemment décrit peut aisément être réalisé 25 par extrusion de la couche étanche au gaz directement sur l'assemblage déformable de fibres. Il en résulte ainsi une imprégnation partielle de l'assemblage déformable de fibres par la couche étanche aux gaz. Le stratifié est ensuite utilisé comme semi fini lors de la réalisation du pneumatique.

[00115] Un autre mode de réalisation d'un stratifié bi-couches tel que précédemment décrit consiste à projeter sur un profilé de la couche étanche des fibres courtes pour constituer un matelas ou assemblage déformable de fibres.

[00116] Le pneumatique pourvu de son stratifié multicouches (10) tel que décrit ci-dessus est assemblé avant vulcanisation (ou cuisson).

[00117] Dans un premier mode de réalisation, le stratifié bicoche est simplement appliqué en une fois, de façon conventionnelle, à l'endroit souhaité ; la vulcanisation est 5 ensuite effectuée classiquement à une température imposée de l'ordre de 180°C et une pression de 15 bars dans le cas de bandages pneumatiques pour véhicules de tourisme. Les températures et les pressions peuvent être supérieures ou inférieures pour la réalisation de bandages pneumatiques de dimensions différentes.

[00118] Une variante de fabrication possible, pour l'homme du métier des bandages 10 pneumatiques, consistera par exemple au cours d'une première étape, à déposer à plat la couche étanche à l'air (10a) directement sur un tambour de confection puis la couche d'adhésion (10b), sous la forme de deux couches d'épaisseurs adaptées, avant de recouvrir le stratifié ainsi formé avec le reste de la structure du bandage pneumatique à l'état cru, selon des techniques de fabrication bien connues de l'homme du métier.

15 [00119] On a constaté que l'assemblage déformable de fibres choisi, de référence NLC10-501, mis en place comme précédemment décrit sur un tambour de confection sur la couche étanche aux gaz a ensuite subi sans difficulté les sollicitations liées à la conformation puis la vulcanisation du bandage pneumatique.

II-1. Tests

20 [00120] Les propriétés d'adhésion et d'étanchéité du stratifié selon l'invention sont caractérisées comme indiqué ci-après.

[00121] Pour caractériser l'étanchéité du stratifié, 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 (étalonné dans le domaine de 0 à 6 bars) et relié à un tube équipé d'une valve 25 de gonflage. Le perméamètre peut recevoir des éprouvettes standard sous forme de disque (par exemple de diamètre 65 mm dans le cas présent) et d'épaisseur uniforme pouvant aller jusqu'à 3 mm (0,5 mm dans le cas présent). Le capteur de pression est connecté à une carte d'acquisition de données *National Instruments* (acquisition quatre voies analogiques 0-10 V) qui est reliée à un ordinateur réalisant une acquisition en continu avec une fréquence 30 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 (moyenne sur 1000 points) 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 cours duquel la pression décroît linéairement en fonction du temps.

5 [00122] Des tests d'adhésion (tests de pelage) ont aussi été conduits pour tester l'aptitude de la couche étanche aux gaz à adhérer après cuisson à une couche d'élastomère diénique, plus précisément à une composition de caoutchouc usuelle pour armature de carcasse de 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
10 additifs usuels (soufre, accélérateur, ZnO, acide stéarique, antioxydant).

[00123] Les éprouvettes de pelage (du type pelage à 180°) ont été réalisées par empilage d'une couche mince de composition étanche aux gaz avec et sans un assemblage déformable de fibres 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
15 insérée entre les deux tissus calandrés en extrémité de la couche mince.

[00124] L'éprouvette après assemblage a été vulcanisée à 180°C sous pression de 15 bars pendant 10 minutes. Ces conditions sont représentatives de la cuisson d'un bandage pneumatique. 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'un machine de traction
20 de marque Instron®. Les essais sont réalisés à température ambiante et à une vitesse de traction de 100 mm/min. On enregistre les efforts de traction et on norme ceux-ci par la largeur de l'éprouvette. On obtient une courbe de force par unité de largeur (en N/mm) en fonction du déplacement de traverse mobile de la machine de traction (entre 0 et 200 mm). La valeur d'adhésion retenue correspond à l'initiation de la rupture au sein de l'éprouvette
25 et donc à la valeur maximale de cette courbe.

II-2. Essais

[00125] Une composition étanche aux gaz contenant un élastomère SIBS (de composition précédemment indiquée) a été préparée comme précédemment décrit. Deux types d'éprouvettes pour les essais de pelage et d'étanchéité ont été réalisés, le premier E-1
30 comporte uniquement une couche étanche entre les deux tissus calandrés, le second E-2

- 25 -

comporte en plus un assemblage déformable de fibres (intissé de polyester de référence NLC10-501 de la société PGI) disposé entre la couche étanche et le calandrage à base de caoutchouc naturel du tissu calandré.

[00126] Le tableau 1 donne les résultats des essais en prenant la valeur 100 pour les 5 éprouvettes E-1.

<i>Éprouvettes</i>	<i>E-1</i>	<i>E-2</i>
<i>Maximum d'effort de pelage</i>	100	650
<i>Performance d'étanchéité</i>	100	152

Tableau 1

[00127] On a constaté que l'utilisation de la couche adhésive à base d'un assemblage déformable de fibres permettait d'améliorer fortement, d'un facteur supérieur à cinq, voire plus dans de nombreux cas, l'adhésion entre la couche étanche aux gaz et la composition de 10 caoutchouc naturel.

[00128] On constate aussi que la présence de l'assemblage déformable de fibres permet aussi d'améliorer significativement la performance d'étanchéité du stratifié.

REVENDICATIONS

1. Bandage pneumatique comportant un sommet avec une bande de roulement caoutchouteuse extérieure et une armature de sommet, un renfort de carcasse, une couche étanche aux gaz disposée intérieurement relativement au renfort de carcasse et une couche d'adhésion adjacente à la couche étanche au gaz et disposée entre le renfort de carcasse et la couche étanche aux gaz, **caractérisé en ce que** ladite couche d'adhésion est constituée d'un assemblage déformable de fibres.
- 10 2. Bandage pneumatique selon la revendication 1, dans lequel les fibres de l'assemblage déformable de fibres ont un rapport entre leur longueur et leur diamètre supérieur à 20 et de préférence supérieur à 100.
- 15 3. Bandage pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'assemblage déformable de fibres est un assemblage bidimensionnel.
4. Bandage pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'assemblage déformable de fibres est un intissé ou non-tissé.
- 20 5. Bandage pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel l'assemblage déformable de fibres est constitué par un empilage bidimensionnel de fibres courtes.
- 25 6. Bandage pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel l'assemblage déformable de fibres est un tissu dont l'extensibilité dans au moins la direction circonférentielle du bandage pneumatique est supérieure à 60%.
- 30 7. Bandage pneumatique selon la revendication 6, dans lequel l'extensibilité du tissu dans au moins la direction circonférentielle du bandage pneumatique est supérieure à 100%.

8. Bandage pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les fibres dudit assemblage déformable de fibres sont choisies dans le groupe des fibres textiles naturelles, des fibres textiles synthétiques et de leurs mélanges.
- 5 9. Bandage pneumatique selon la revendication 8, dans lequel, les fibres comportent des fibres choisies dans le groupe des fibres de soie, de coton et de laine.
10. Bandage pneumatique selon l'une des revendications 8 et 9, dans lequel les fibres comportent des fibres choisies dans le groupe des fibres de cellulose, de polyamide, 10 d'aramide, de polyéthylène, de polypropylène, de polyacrylonitrile, de polyimide, de polysulfones, de polyéther sulfones, de polyuréthannes, d'alcool polyvinyle, de polyester et de chlorure de polyvinyle.
11. Bandage pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans 15 lequel l'assemblage déformable de fibres a un grammage supérieur à 1 g/m².
12. Bandage pneumatique selon la revendication 11, dans lequel le grammage de l'assemblage déformable de fibres est supérieur à 10 g/m².
- 20 13. Bandage pneumatique selon la revendication 12, dans lequel le grammage de l'assemblage déformable de fibres est compris entre 20 et 120 g/m².
14. Bandage pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'assemblage déformable de fibres a une épaisseur inférieure à 1 millimètre.
- 25 15. Bandage pneumatique selon la revendication 14, dans lequel l'épaisseur de l'assemblage déformable de fibres est inférieure à 500 micromètres.
16. Bandage pneumatique selon la revendication 15, dans lequel l'épaisseur de 30 l'assemblage déformable de fibres est inférieure à 200 micromètres.

17. Bandage pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la couche étanche aux gaz est à base d'un élastomère thermoplastique à bloc polyisobutylène et à bloc thermoplastique (« élastomère TPEI »).

5 18. Bandage pneumatique selon la revendication 17, dans lequel le bloc thermoplastique présente une température de transition vitreuse ou une température de fusion supérieure à 100°C.

10 19. Bandage pneumatique selon la revendication 18, dans lequel le bloc thermoplastique est constitué d'au moins un monomère styrénique polymérisé.

20. Bandage pneumatique selon la revendication 19, dans lequel le bloc thermoplastique comporte au moins un bloc polystyrène.

15 21. Bandage pneumatique selon la revendication 20, dans lequel l'élastomère TPEI est choisi dans le groupe constitué par les copolymères styrène/ isobutylène, les copolymères styrène/ isobutylène/ styrène (en abrégé « SIBS ») et les mélanges de ces copolymères.

20 22. Bandage pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, dans lequel la couche étanche aux gaz est à base d'un caoutchouc butyl.

25 23. Procédé de fabrication d'un bandage pneumatique comportant un sommet avec une bande de roulement caoutchouteuse extérieure et une armature de sommet, un renfort de carcasse et une couche étanche aux gaz radialement intérieure relativement au renfort de carcasse, **caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :**

- incorporer audit bandage pneumatique lors de sa fabrication une couche d'adhésion adjacente à la couche étanche aux gaz et disposée entre le renfort de carcasse et ladite couche étanche aux gaz, ladite couche d'adhésion étant constituée d'un assemblage déformable de fibres ; puis
- 30 - vulcaniser sous pression et à température élevée ledit bandage pneumatique.

- 29 -

24. Procédé selon la revendication 23, dans lequel, après avoir déposé à plat ladite couche étanche aux gaz sur un tambour de fabrication, on dispose sur ce tambour ledit assemblage déformable de fibres.

5 25. Procédé selon la revendication 23, dans lequel, avant de déposer à plat ladite couche étanche aux gaz sur un tambour de fabrication, on dépose sur ladite couche étanche aux gaz un assemblage déformable de fibres pour constituer un stratifié.

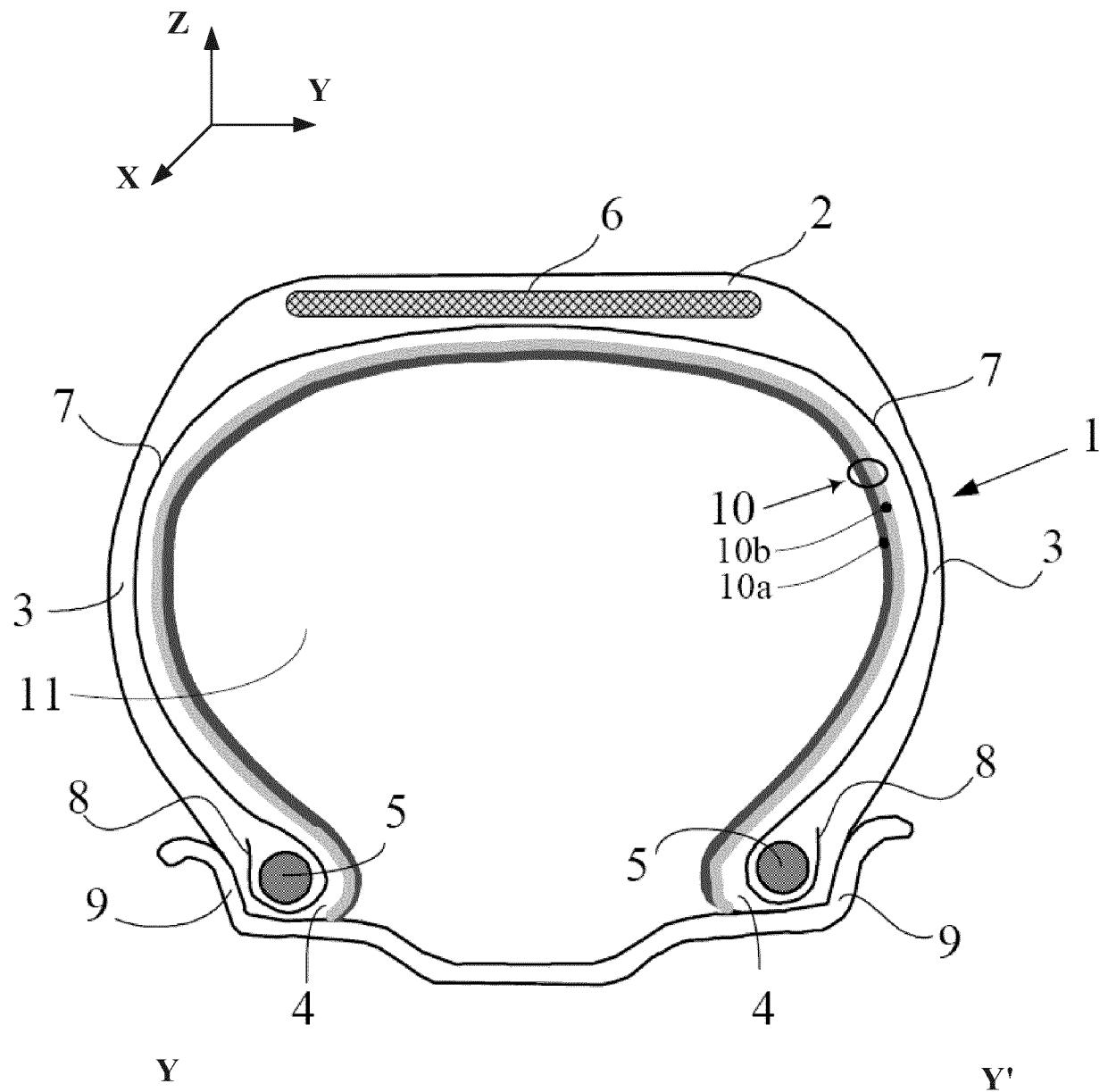
10 26. Procédé selon la revendication 25, dans lequel on projette sur un profilé de ladite couche étanche des fibres courtes pour constituer un assemblage déformable de fibres.

27. Procédé selon la revendication 23, dans lequel, avant de déposer à plat ladite couche étanche aux gaz sur un tambour de fabrication, on extrude ladite couche étanche aux gaz sur un assemblage déformable de fibres pour constituer un stratifié.

15

28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 23 à 27, dans lequel la température de vulcanisation du bandage pneumatique est supérieure à 150°C et dans lequel la pression de vulcanisation est supérieure à 10 bars.

1/1

**FIGURE 1**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/073235

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
ADD. B29D30/06 B60C5/14

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)

B29D B60C

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

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

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 580 232 A1 (GOODYEAR TIRE & RUBBER [US]) 28 September 2005 (2005-09-28)	1,2,4, 6-16, 22-28
Y	paragraphs [0009], [0011], [0021], [0026], [0030], [0037], [0038], [0040]; claims -----	3,4, 17-21
Y	FR 2 916 680 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 5 December 2008 (2008-12-05) page 3, line 19 - page 4, line 28 -----	17-21
Y	FR 2 939 076 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 4 June 2010 (2010-06-04) page 4, line 15 - page 5, line 25 page 14, line 26 - line 32 ----- -/-	17-21

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier 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	Date of mailing of the international search report
21 January 2014	29/01/2014

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

Kopp, Christian

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2013/073235

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 2 366 533 A1 (GOODYEAR TIRE & RUBBER [US]) 21 September 2011 (2011-09-21) claims 6,12,14 -----	3-5
Y	GB 2 026 959 A (MICHELIN & CIE) 13 February 1980 (1980-02-13) claim 6 -----	3,5
A	EP 0 522 468 A1 (GOODYEAR TIRE & RUBBER [US]) 13 January 1993 (1993-01-13) figure 3 -----	1-28
A	US 2012/273109 A1 (MERINO LOPEZ JOSE [FR] ET AL) 1 November 2012 (2012-11-01) paragraph [0143] -----	1-28
A	EP 2 025 500 A1 (YOKOHAMA RUBBER CO LTD [JP]) 18 February 2009 (2009-02-18) figures -----	1-28

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/073235

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 1580232	A1	28-09-2005	BR	PI0500990 A		08-11-2005
			CN	1669783 A		21-09-2005
			DE	602005000269 T2		05-07-2007
			EP	1580232 A1		28-09-2005
			JP	4738029 B2		03-08-2011
			JP	2005263212 A		29-09-2005
			US	2005205185 A1		22-09-2005
			ZA	200502215 A		29-09-2005
<hr/>						
FR 2916680	A1	05-12-2008	EA	200971110 A1		30-06-2010
			FR	2916680 A1		05-12-2008
			KR	20100028058 A		11-03-2010
			WO	2008145277 A1		04-12-2008
<hr/>						
FR 2939076	A1	04-06-2010	CN	102239048 A		09-11-2011
			EP	2373486 A1		12-10-2011
			FR	2939076 A1		04-06-2010
			JP	2012510389 A		10-05-2012
			US	2012003413 A1		05-01-2012
			WO	2010063427 A1		10-06-2010
<hr/>						
EP 2366533	A1	21-09-2011	BR	PI1101087 A2		21-08-2012
			CN	102189898 A		21-09-2011
			EP	2366533 A1		21-09-2011
			US	2011226399 A1		22-09-2011
<hr/>						
GB 2026959	A	13-02-1980	AR	230393 A1		30-04-1984
			AT	375598 B		27-08-1984
			BE	877575 A1		05-11-1979
			BR	7904554 A		15-04-1980
			CH	639606 A5		30-11-1983
			DD	144891 A5		12-11-1980
			DE	2927861 A1		31-01-1980
			DK	296579 A		18-01-1980
			EG	14766 A		31-03-1985
			ES	482391 A1		01-04-1980
			FR	2431380 A1		15-02-1980
			GB	2026959 A		13-02-1980
			IE	48525 B1		20-02-1985
			IL	57781 A		31-12-1982
			IT	1119032 B		03-03-1986
			JP	S5515396 A		02-02-1980
			JP	S6140562 B2		10-09-1986
			LU	81491 A1		31-10-1979
			MA	18519 A1		01-04-1980
			MX	152653 A		07-10-1985
			NL	7905493 A		21-01-1980
			OA	6293 A		30-06-1981
			SE	445532 B		30-06-1986
			US	4239076 A		16-12-1980
			ZA	7903551 A		30-07-1980
<hr/>						
EP 0522468	A1	13-01-1993	CA	2070222 A1		12-01-1993
			DE	69208543 D1		04-04-1996
			DE	69208543 T2		12-09-1996
			EP	0522468 A1		13-01-1993
			US	5265660 A		30-11-1993
<hr/>						

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/073235

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 2012273109	A1 01-11-2012	CN	102656029 A	05-09-2012
		EP	2512836 A1	24-10-2012
		FR	2953760 A1	17-06-2011
		JP	2013513524 A	22-04-2013
		US	2012273109 A1	01-11-2012
		WO	2011073171 A1	23-06-2011
<hr/>				
EP 2025500	A1 18-02-2009	CN	101454146 A	10-06-2009
		EP	2025500 A1	18-02-2009
		JP	4725416 B2	13-07-2011
		JP	2007313776 A	06-12-2007
		US	2009183820 A1	23-07-2009
		WO	2007138918 A1	06-12-2007
<hr/>				

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2013/073235

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
ADD. B29D30/06 B60C5/14

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)

B29D B60C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

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 1 580 232 A1 (GOODYEAR TIRE & RUBBER [US]) 28 septembre 2005 (2005-09-28)	1,2,4, 6-16, 22-28
Y	alinéas [0009], [0011], [0021], [0026], [0030], [0037], [0038], [0040]; revendications -----	3,4, 17-21
Y	FR 2 916 680 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 5 décembre 2008 (2008-12-05) page 3, ligne 19 - page 4, ligne 28 -----	17-21
Y	FR 2 939 076 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 4 juin 2010 (2010-06-04) page 4, ligne 15 - page 5, ligne 25 page 14, ligne 26 - ligne 32 ----- -/-	17-21

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

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21 janvier 2014

29/01/2014

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

Kopp, Christian

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2013/073235

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 2 366 533 A1 (GOODYEAR TIRE & RUBBER [US]) 21 septembre 2011 (2011-09-21) revendications 6,12,14 -----	3-5
Y	GB 2 026 959 A (MICHELIN & CIE) 13 février 1980 (1980-02-13) revendication 6 -----	3,5
A	EP 0 522 468 A1 (GOODYEAR TIRE & RUBBER [US]) 13 janvier 1993 (1993-01-13) figure 3 -----	1-28
A	US 2012/273109 A1 (MERINO LOPEZ JOSE [FR] ET AL) 1 novembre 2012 (2012-11-01) alinéa [0143] -----	1-28
A	EP 2 025 500 A1 (YOKOHAMA RUBBER CO LTD [JP]) 18 février 2009 (2009-02-18) figures -----	1-28
1		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2013/073235

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1580232	A1 28-09-2005	BR PI0500990 A CN 1669783 A DE 602005000269 T2 EP 1580232 A1 JP 4738029 B2 JP 2005263212 A US 2005205185 A1 ZA 200502215 A	08-11-2005 21-09-2005 05-07-2007 28-09-2005 03-08-2011 29-09-2005 22-09-2005 29-09-2005
FR 2916680	A1 05-12-2008	EA 200971110 A1 FR 2916680 A1 KR 20100028058 A WO 2008145277 A1	30-06-2010 05-12-2008 11-03-2010 04-12-2008
FR 2939076	A1 04-06-2010	CN 102239048 A EP 2373486 A1 FR 2939076 A1 JP 2012510389 A US 2012003413 A1 WO 2010063427 A1	09-11-2011 12-10-2011 04-06-2010 10-05-2012 05-01-2012 10-06-2010
EP 2366533	A1 21-09-2011	BR PI1101087 A2 CN 102189898 A EP 2366533 A1 US 2011226399 A1	21-08-2012 21-09-2011 21-09-2011 22-09-2011
GB 2026959	A 13-02-1980	AR 230393 A1 AT 375598 B BE 877575 A1 BR 7904554 A CH 639606 A5 DD 144891 A5 DE 2927861 A1 DK 296579 A EG 14766 A ES 482391 A1 FR 2431380 A1 GB 2026959 A IE 48525 B1 IL 57781 A IT 1119032 B JP S5515396 A JP S6140562 B2 LU 81491 A1 MA 18519 A1 MX 152653 A NL 7905493 A OA 6293 A SE 445532 B US 4239076 A ZA 7903551 A	30-04-1984 27-08-1984 05-11-1979 15-04-1980 30-11-1983 12-11-1980 31-01-1980 18-01-1980 31-03-1985 01-04-1980 15-02-1980 13-02-1980 20-02-1985 31-12-1982 03-03-1986 02-02-1980 10-09-1986 31-10-1979 01-04-1980 07-10-1985 21-01-1980 30-06-1981 30-06-1986 16-12-1980 30-07-1980
EP 0522468	A1 13-01-1993	CA 2070222 A1 DE 69208543 D1 DE 69208543 T2 EP 0522468 A1 US 5265660 A	12-01-1993 04-04-1996 12-09-1996 13-01-1993 30-11-1993

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2013/073235

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2012273109	A1 01-11-2012	CN 102656029 A EP 2512836 A1 FR 2953760 A1 JP 2013513524 A US 2012273109 A1 WO 2011073171 A1	05-09-2012 24-10-2012 17-06-2011 22-04-2013 01-11-2012 23-06-2011
EP 2025500	A1 18-02-2009	CN 101454146 A EP 2025500 A1 JP 4725416 B2 JP 2007313776 A US 2009183820 A1 WO 2007138918 A1	10-06-2009 18-02-2009 13-07-2011 06-12-2007 23-07-2009 06-12-2007