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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
28 décembre 2017 (28.12.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/220897 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B60C 23/04 (2006.01) *C09J 153/02* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2017/051579

(22) Date de dépôt international :
16 juin 2017 (16.06.2017)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1655762 21 juin 2016 (21.06.2016) FR

(71) Déposant : **COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN** [FR/FR] ; 12 Cours Sablon, 63000 Clermont-Ferrand (FR).

(72) Inventeurs : **DUCROT, Jérémy** ; Manufacture Francaise des Pneumatiques Michelin -, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). **ARAUJO DA SILVA, José-Carlos** ; Manufacture Francaise des Pneumatiques Michelin -, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

(74) Mandataire : **SIDHU, Alban** ; Manufacture Francaise Des Pneumatiques Michelin, 23, place des Carmes-Déchaux, DGD/PI - F35 - Ladoux, 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR,

(54) **Title:** TYRE READY TO RECEIVE A MEMBER ON THE SURFACE THEREOF

(54) **Titre :** PNEUMATIQUE PRET A RECEVOIR UN ORGANE A SA SURFACE

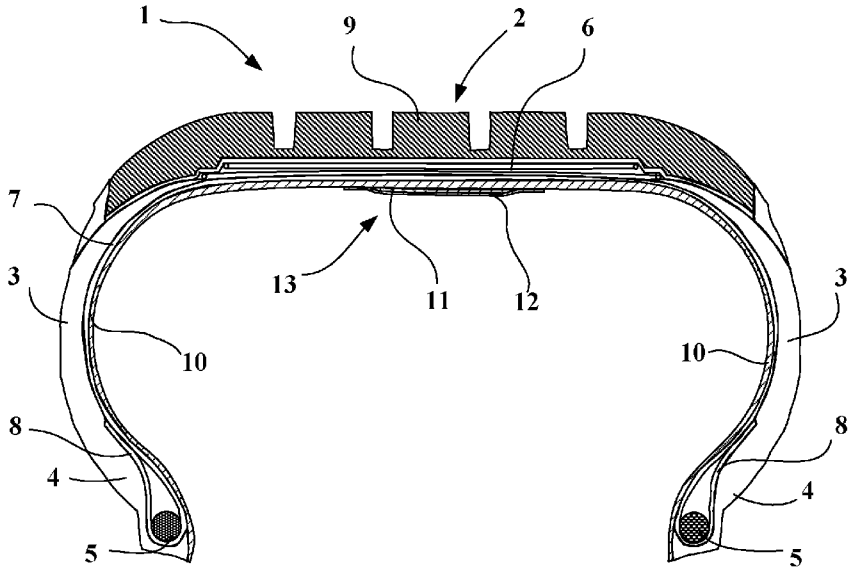


Fig. 1

(57) **Abstract:** The invention relates to a tyre comprising an inner and/or outer surface with a receiving region, an adhesive layer disposed on the receiving region, and a protective film disposed on the adhesive layer, characterised in that the composition of the adhesive layer is based on at least one block thermoplastic elastomer (TPE) having a viscosity greater than 2000 Pa.s at the curing temperature of the tyre. The invention also relates to an assembly comprising a tyre with a member secured to the surface thereof by the binding of the adhesive layer of the tyre and the object securing layer. The invention further relates to the method for producing said assembly.

(57) **Abrégé :** L'invention concerne un pneumatique comportant une surface intérieure et/ou extérieure avec une zone d'accueil, une

WO 2017/220897 A1

[Suite sur la page suivante]

KW, 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), 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))*

couche adhésive disposée sur ladite zone d'accueil et un film de protection disposé sur ladite couche adhésive, caractérisé en ce que la composition de ladite couche adhésive est à base d'au moins un élastomère thermoplastique à blocs (TPE) présentant une viscosité supérieure à 2000 Pa.s à la température de cuisson du pneumatique. L'invention a aussi pour objet l'ensemble comprenant un pneumatique avec un organe fixé à sa surface par la liaison de la couche adhésive du pneumatique et de la couche de fixation de l'objet, et le procédé de fabrication de cet ensemble.

Pneumatique prêt à recevoir un organe à sa surface

[0001] La présente invention est relative aux pneumatiques, et plus particulièrement aux pneumatiques prêts à recevoir un organe, par exemple électronique, fixé à leur surface intérieure et/ou extérieure.

[0002] Le développement récent des systèmes de surveillance de la pression des pneumatiques d'un véhicule en roulage (en anglais « Tire Pressure Monitoring Systems » ou « TPMS ») est limité par la difficulté de fixer de façon rapide et durable un objet à la surface d'un pneumatique.

[0003] Le document US 2012/0248274 propose un pneumatique comportant une surface intérieure et/ou extérieure avec une zone d'accueil, une couche adhésive disposée sur cette zone d'accueil et un film de protection disposé sur la couche adhésive, dans lequel la couche adhésive est constituée d'un tissu noyé dans un matériau thermoplastique. Après avoir retiré le film de protection de la surface de la couche adhésive, on met en contact la couche adhésive de la zone d'accueil du pneumatique et la couche de fixation de l'organe. La présence du tissu permet une fixation stable de la couche adhésive à la surface du pneumatique lors de la vulcanisation du pneumatique. La couche de fixation de l'organe est aussi constituée d'un matériau thermoplastique et la fixation réversible de l'organe à la surface du pneumatique est assurée par mise en contact des deux couches adhésive et de fixation après ramollissement de celles-ci par chauffage. Ce document ne donne aucune indication quant à la nature des matériaux thermoplastiques utilisables.

[0004] Vu les applications en cours de développement qui se basent sur la fixation d'objets, notamment électroniques sur les pneumatiques, il est intéressant pour les manufacturiers de développer des solutions de fixations qui soient rapides, efficaces et durables, tout en s'efforçant d'avoir une fabrication simple et économe des pneumatiques aptes à recevoir ces objets fixés. En particulier, il est intéressant de satisfaire ces conditions sans nécessiter la

présence d'un tissu à l'interface, tissu qui impose des contraintes de géométrie, de mise en œuvre.

[0005] L'invention a pour objet un pneumatique comportant une surface intérieure et/ou extérieure avec une zone d'accueil, une couche adhésive disposée sur ladite zone d'accueil et un film de protection disposé sur ladite couche adhésive, caractérisé en ce que la composition de ladite couche adhésive est à base d'au moins un élastomère thermoplastique à blocs (TPE) présentant une viscosité supérieure à 2000 Pa.s à la température de cuisson du pneumatique.

[0006] L'utilisation d'une telle couche adhésive a l'avantage de permettre l'adhésion rapide, efficace et durable d'un objet sur le pneumatique muni de la zone d'accueil, sans nécessiter la présence d'un tissu à l'interface entre le pneumatique et l'objet fixé à sa surface. De plus, la viscosité spécifique des TPE utilisés pour la couche adhésive permet à cette couche de ne pas se déformer (par exemple en créant des bulles dans la couche) lors de la fabrication du pneumatique et en particulier lors de la sortie du pneumatique du moule de cuisson ou encore lors du retrait du film de protection. Lors de cette opération, la zone d'accueil du pneumatique de l'invention doit se séparer de la membrane de cuisson du moule, sans que la zone d'accueil ne soit dégradée. Ainsi, avec les TPE spécifiques de l'invention, cette séparation de la zone d'accueil et de la membrane de cuisson est optimale, à la température de fin de cuisson du pneumatique, température qui peut varier selon la nature et les dimensions du pneumatique, comme bien connu de l'homme de l'art, et qui peut notamment être de 150°C ou 175°C. Ainsi, les matériaux spécifiques utilisés pour l'invention permettent de conserver, y compris lors des étapes de fabrication du pneumatique muni de la zone d'accueil, une surface non déformée de la couche adhésive, propice une bonne adhésion de l'objet sur le pneumatique, y compris à chaud lors de l'utilisation du pneumatique.

[0007] L'invention a aussi pour objet un organe (ou objet) destiné à être fixé à la surface d'un pneumatique tel que défini ci-dessus selon l'invention, caractérisé en ce que ledit organe comprend une couche de fixation dont la composition est à base d'au moins un élastomère thermoplastique à blocs (TPE) présentant une viscosité supérieure à 2000 Pa.s à 150°C.

[0008] De plus, ce mode de fixation procure une grande liberté quant à la géométrie et les fonctions de l'organe du fait de la fixation de l'objet après la cuisson (vulcanisation) du pneumatique.

[0009] L'organe peut être un boîtier apte à recevoir un dispositif électronique. L'organe peut aussi être un dispositif électronique. Il peut aussi être un marquage sur le pneumatique ou une décoration.

[0010] L'invention a aussi pour objet l'ensemble comprenant un pneumatique tel que défini ci-dessus, dans lequel le film de protection est retiré en tout ou partie25 et d'un organe fixé audit pneumatique par une zone de fixation, ledit organe étant de préférence un organe tel que défini ci-dessus et ci-après.

[0011] Un autre objet de l'invention est un procédé de fixation d'un organe muni d'une zone de fixation, à la surface d'un pneumatique tel que décrit ci-dessus, avec une couche adhésive, protégée par un film de protection, et disposée sur une zone d'accueil, dans lequel :

- on retire tout ou partie du film de protection ;
- si la zone de fixation de l'organe est une couche de fixation dont la composition comprend un élastomère thermoplastique (TPE), on porte la couche adhésive à une température supérieure à la température de ramollissement des blocs thermoplastiques du ou des élastomères thermoplastiques à blocs
- on met en contact, en appliquant une pression, la couche de fixation et la couche adhésive.

[0012] De préférence, l'invention concerne le procédé tel que défini ci-dessus dans lequel l'organe est un organe tel que défini précédemment, dont la couche de fixation est portée à une température supérieure à la température de ramollissement des blocs thermoplastiques du ou des élastomères thermoplastiques à blocs, avant la mise en contact avec la couche adhésive.

[0013] La fixation de l'organe est ainsi réalisée très rapidement et très simplement. La fixation est effective et durable, et, dans le cas où zone de fixation de l'organe est une couche de fixation dont la composition comprend un élastomère thermoplastique (TPE), dès que les

températures des couches d'adhésion et de fixation sont redescendues sous les températures de ramollissement ou Tg (ou Tf, le cas échéant) des TPE. Elle a aussi l'avantage d'être totalement réversible.

[0014] L'invention concerne plus particulièrement les pneumatiques destinés à équiper des véhicules à moteur de type tourisme, SUV (« *Sports 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.

Description détaillée de l'invention

[0015] Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des % en masse.

[0016] Par « au moins un » on entend « un ou plusieurs », à titre d'exemple, « au moins un élastomère thermoplastique » est équivalent à « un ou plusieurs élastomères thermoplastiques ».

[0017] D'autre part, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression « entre a et b » représente le domaine de valeurs allant de plus de a à moins de b (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par l'expression « de a à b » signifie le domaine de valeurs allant de a jusqu'à b (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b).

[0018] Les détails de l'invention seront explicités ci-dessous par la description, dans un premier temps, des constituants spécifiques du pneumatique selon l'un des objets de l'invention, puis par la description du mode de fabrication du pneumatique et des tests de caractérisation réalisés.

[0019] Le pneumatique selon l'invention a pour caractéristiques essentielles d'être pourvu, sur une zone d'accueil donnée de sa surface, d'une couche adhésive dont la composition est à

base d'au moins un élastomère thermoplastique à blocs (TPE) présentant une viscosité supérieure à 2000 Pa.s à la température de cuisson du pneumatique, la couche adhésive étant protégée par un film de protection tels que définis ci-après.

Élastomère thermoplastique

[0020] Les élastomères thermoplastiques (en abrégé « TPE ») ont une structure intermédiaire entre polymères thermoplastiques et élastomères. Ce sont des copolymères à blocs, constitués de blocs rigides, thermoplastiques, reliés par des blocs souples, élastomères.

[0021] L'élastomère thermoplastique utilisé pour la mise en œuvre de l'invention est un copolymère à blocs dont la nature chimique des blocs thermoplastiques et des blocs élastomères peut varier, et qui peut optionnellement être fonctionnalisé, c'est-à-dire porteur d'une fonction chimique réactive.

[0022] L'élastomère thermoplastique utilisé pour la mise en œuvre de l'invention est un élastomère thermoplastique à blocs (TPE) présentant une viscosité supérieure à 2000 Pa.s à la température de cuisson du pneumatique. Cette température de cuisson du pneumatique peut varier selon la nature et les dimensions du pneumatique, comme bien connu de l'homme de l'art, et qui peut notamment être de 150°C ou 175°C.

Structure du TPE

[0023] La masse moléculaire moyenne en nombre (notée Mn) du TPE 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 d'élastomère du TPE, 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 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 mise en œuvre. 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 du TPE dans une composition utilisée en pneumatique.

[0024] La masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) de l'élastomère TPE est déterminée de manière connue, par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Par exemple dans le cas des élastomères thermoplastiques styréniques, l'échantillon est préalablement solubilisé dans du tétrahydrofuranne à une concentration d'environ 1 g/l ; puis la solution est filtrée sur filtre de porosité 0,45 µm avant injection. L'appareillage utilisé est une chaîne chromatographique « WATERS alliance ». Le solvant d'élution est le tétrahydrofuranne, le débit de 0,7 ml/min, la température du système de 35°C et la durée d'analyse de 90 min. On utilise un jeu de quatre colonnes WATERS en série, de dénominations commerciales « STYRAGEL » (« HMW7 », « HMW6E » et deux « HT6E »). Le volume injecté de la solution de l'échantillon de polymère est de 100 µl. Le détecteur est un réfractomètre différentiel « WATERS 2410 » et son logiciel associé 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. Les conditions sont adaptables par l'homme du métier.

[0025] La valeur de l'indice de polydispersité Ip (rappel : Ip = Mw/Mn avec Mw masse moléculaire moyenne en poids et Mn masse moléculaire moyenne en nombre) du TPE est de préférence inférieure à 3 ; plus préférentiellement inférieure à 2 et encore plus préférentiellement inférieure à 1,5.

[0026] De manière connue, les TPE présentent deux pics de température de transition vitreuse (Tg, mesurée selon ASTM D3418), la température la plus basse étant relative à la partie élastomère du TPE, et la température la plus haute étant relative à la partie thermoplastique du TPE. Ainsi, les blocs souples des TPE se définissent par une Tg inférieure à la température ambiante (25°C), tandis que les blocs rigides ont une Tg supérieure à 80°C.

[0027] Dans la présente demande, lorsqu'il est fait référence à la température de transition vitreuse du TPE, il s'agit de la Tg relative au bloc élastomère. Le TPE présente

préférentiellement une température de transition vitreuse ("Tg") qui est préférentiellement inférieure ou égale à 25°C, plus préférentiellement inférieure ou égale à 10°C. Une valeur de Tg supérieure à ces minima peut diminuer les performances lors d'une utilisation à très basse température ; pour une telle utilisation, la Tg du TPE est plus préférentiellement encore inférieure ou égale à -10°C. De manière préférentielle également, la Tg du TPE est supérieure à -100°C.

[0028] Pour être de nature à la fois élastomère et thermoplastique, le TPE doit être muni de blocs suffisamment incompatibles (c'est-à-dire différents du fait de leur masse, de leur polarité ou de leur Tg respectives) pour conserver leurs propriétés propres de bloc élastomère ou thermoplastique.

[0029] Les TPE peuvent être des copolymères avec un petit nombre de blocs (moins de 5, typiquement 2 ou 3), auquel cas ces blocs ont de préférence des masses élevées, supérieures à 15000 g/mol. Ces TPE peuvent être par exemple des copolymères diblocs, comprenant un bloc thermoplastique et un bloc élastomère. Ce sont souvent aussi 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 souvent au minimum plus de 5, généralement plus de 10 unités de base (par exemple unités styrène et unités butadiène pour un copolymère blocs styrène/ butadiène/ styrène).

[0030] Les TPE peuvent aussi comprendre un grand nombre de blocs (plus de 30, typiquement de 50 à 500) plus petits, auquel cas ces blocs ont de préférence des masses peu élevées, par exemple de 500 à 5000 g/mol, ces TPE seront appelés TPE multiblocs par la suite, et sont un enchaînement blocs élastomères – blocs thermoplastiques.

[0031] Selon une première variante, le TPE se présente sous une forme linéaire. Par exemple, le TPE est un copolymère dibloc : bloc thermoplastique / bloc élastomère. Le TPE peut aussi être un copolymère tribloc : bloc thermoplastique / bloc élastomère / bloc thermoplastique, c'est-à-dire un bloc élastomère central et de deux blocs thermoplastiques

terminaux, à chacune des deux extrémités du bloc élastomère. Egalement, le TPE multibloc peut être un enchaînement linéaire de blocs élastomères – blocs thermoplastiques.

[0032] Selon une autre variante de l'invention, le TPE utile pour les besoins de l'invention se présente sous une forme étoilée à au moins trois branches. Par exemple, le TPE peut alors se composer d'un bloc élastomère étoilé à au moins trois branches et d'un bloc thermoplastique, situé à l'extrémité de chacune des branches du bloc élastomère. Le nombre de branches de l'élastomère central peut varier, par exemple de 3 à 12, et de préférence de 3 à 6.

[0033] Selon une autre variante de l'invention, le TPE se présente sous une forme branchée ou dendrimère. Le TPE peut alors se composer d'un bloc élastomère branché ou dendrimère et d'un bloc thermoplastique, situé à l'extrémité des branches du bloc élastomère dendrimère.

Nature des blocs élastomères

[0034] Les blocs élastomères du TPE pour les besoins de l'invention, peuvent être tous les élastomères connus de l'homme de l'art. Ils possèdent de préférence une Tg inférieure à 25°C, préférentiellement inférieure à 10°C, plus préférentiellement inférieure à 0°C et très préférentiellement inférieure à -10°C. De manière préférentielle également, la Tg bloc élastomère du TPE est supérieure à -100°C.

[0035] Pour les blocs élastomères à chaîne carbonée, si la partie élastomère du TPE ne comporte pas d'insaturation éthylénique ou comprend un taux molaire de motifs insaturés inférieur à 10%, de préférence inférieur à 5% et plus préférentiellement inférieur à 2% relativement à l'ensemble des motifs du bloc élastomère, on parlera d'un bloc élastomère saturé ou essentiellement saturé. Si le bloc élastomère du TPE comporte 10% molaires et plus d'insaturations éthyléniques (c'est-à-dire des doubles liaisons carbone - carbone), on parlera alors d'un bloc élastomère insaturé ou diénique.

[0036] Un bloc élastomère saturé est constitué d'une séquence de polymère obtenu par la polymérisation d'au moins un (c'est-à-dire un ou plusieurs) monomère éthylénique, c'est-à-dire comportant une double liaison carbone - carbone. Parmi les blocs issus de ces monomères éthyléniques, on peut citer les blocs polyalkylènes tels que les copolymères statistiques éthylène - propylène ou éthylène – butylène, on peut aussi citer notamment les polyisobutylènes, les polyéthylènes, les polypropylènes, les polybutylènes comme préférentiels pour les besoin de l'invention. Ces blocs élastomères saturés préférentiels peuvent aussi être obtenus par hydrogénation de blocs élastomères insaturés. A titre préférentiel également, il peut aussi s'agir de blocs aliphatiques issus de la famille des polyéthers, des polyesters, ou des polycarbonates, et notamment de polyéthers.

[0037] Un bloc élastomère insaturé est constitué d'une séquence de polymère obtenu par la polymérisation d'au moins un (c'est-à-dire un ou plusieurs) monomère dienes conjugués en C_4 – C_{14}, ces derniers pouvant être copolymérisés avec les monomères vinylaromatiques. Il s'agit dans ce cas de copolymères statistiques. De préférence, ces dienes conjugués sont choisis dans le groupe constitué par l'isoprène, le butadiène, les copolymères d'isoprène, les copolymères de butadiène et leurs mélanges. Dans ce cadre, les copolymères d'isoprène et les copolymères de butadiène sont préférentiellement et respectivement des copolymères d'isoprène et de styrène et des copolymères de butadiène et de styrène.

[0038] Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, les blocs élastomères du TPE présentent au total, une masse moléculaire moyenne en nombre ("Mn") allant de 25 000 g/mol à 350 000g/mol, de préférence de 35 000 g/mol à 250 000 g/mol de manière à conférer au TPE de bonnes propriétés élastomériques et une tenue mécanique suffisante et compatible avec l'utilisation en pneumatique.

[0039] Le bloc élastomère peut également être constitué de plusieurs blocs élastomères tels que définis ci-dessus.

Nature des blocs thermoplastiques

[0040] 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. 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 de fusion (Tf) qui permet de choisir la température de mise en œuvre du polymère (ou bloc 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 œuvre.

[0041] Pour les besoins de l'invention, les élastomères TPE comprennent un ou plusieurs bloc(s) thermoplastique(s) ayant de préférence une Tg (ou Tf, le cas échéant) supérieure ou égale à 80°C et constitué(s) à partir de monomères polymérisés. Préférentiellement, ce bloc thermoplastique a une Tg (ou Tf, le cas échéant) comprise dans un domaine variant de 80°C à 250°C. De préférence, la Tg (ou Tf, le cas échéant) de ce bloc thermoplastique est préférentiellement de 80°C à 200°C, plus préférentiellement de 80°C à 180°C.

[0042] La proportion des blocs thermoplastiques par rapport au TPE, tel que défini pour la mise en œuvre de l'invention, est déterminée d'une part par les propriétés de thermoplasticité que doit présenter ledit copolymère. Les blocs thermoplastiques ayant une Tg (ou Tf, le cas échéant) supérieure ou égale à 80°C sont préférentiellement présents dans des proportions suffisantes pour préserver le caractère thermoplastique de l'élastomère selon l'invention. Le taux minimum de blocs thermoplastiques ayant une Tg (ou Tf, le cas échéant) supérieure ou égale à 80°C dans le TPE peut varier en fonction des conditions d'utilisation du copolymère. D'autre part, la capacité du TPE à se déformer lors de la préparation du pneu peut également

contribuer à déterminer la proportion des blocs thermoplastiques ayant une Tg (ou Tf, le cas échéant) supérieure ou égale à 80°C.

[0043] Les blocs thermoplastiques ayant une Tg (ou Tf, le cas échéant) supérieure ou égale à 80°C peuvent être constitués à partir de monomères polymérisés de diverse nature, notamment, ils peuvent constituer les blocs suivants ou leurs mélanges :

- les polyoléfines (polyéthylène, polypropylène)
- les polyuréthannes ;
- les polyamides ;
- les polyesters ;
- les polyacétals ;
- les polyéthers (polyoxyde d'éthylène, polyphénylène éther) ;
- les polysulfures de phénylène ;
- les polyfluorés (FEP, PFA, ETFE) ;
- les polystyrènes (détaillés ci-dessous) ;
- les polycarbonates ;
- les polysulfones ;
- le polyméthylméthacrylate
- le polyétherimide
- les copolymères thermoplastiques tels que le copolymère acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS).

[0044] Les blocs thermoplastiques ayant une Tg (ou Tf, le cas échéant) supérieure ou égale à 80°C peuvent aussi être obtenus à partir de monomères choisis parmi les composés suivants et leurs mélanges :

- l'acénaphthylène : l'homme de l'art pourra par exemple se référer à l'article de Z. Fodor et J.P. Kennedy, Polymer Bulletin 1992 29(6) 697-705 ;
- l'indène et ses dérivés tels que par exemple le 2-méthylindène, le 3-méthylindène, le 4-méthylindène, les diméthyl-indène, le 2-phénylindène, le 3-phénylindène et le 4-

phénylindène ; l'homme de l'art pourra par exemple se référer au document de brevet US4946899, par les inventeurs Kennedy, Puskas, Kaszas et Hager et aux documents J. E. Puskas, G. Kaszas, J.P. Kennedy, W.G. Hager Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry (1992) 30, 41 et J.P. Kennedy, N. Meguriya, B. Keszler, Macromolecules (1991) 24(25), 6572-6577 ;

- l'isoprène, conduisant alors à la formation d'un certain nombre d'unités polyisoprène 1,4-trans et d'unités cyclisées selon un processus intramoléculaire ; l'homme de l'art pourra par exemple se référer aux documents G. Kaszas, J.E. Puskas, .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.

[0045] Les polystyrènes sont des blocs thermoplastiques préférés pour l'invention selon un mode de réalisation préféré, et sont obtenus à partir de monomères styréniques, les TPE comprenant ce type de blocs styréniques sont alors appelés élastomères thermoplastiques styréniques (TPS). Par monomère styrénique doit être entendu dans la présente description tout monomère comprenant du 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 diphényléthylène), le para-tertio-butylstyrène, les chlorostyrènes (par exemple l'o-chlorostyrène, le m-chlorostyrène, le p-chlorostyrène, le 2,4-dichlorostyrène, le 2,6-dichlorostyrène ou le 2,4,6-trichlorostyrène), les bromostyrènes (par exemple l'o-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.

[0046] Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le taux pondéral de styrène, dans l'élastomère TPS, 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 comprenant le TPS peut être affectée. Pour ces raisons, le taux de styrène est plus préférentiellement compris entre 10% et 40%.

[0047] Dans les modes de réalisation préférés où le TPE est saturé et comprend un bloc thermoplastique de type polystyrène (TPS), le bloc élastomère du TPS est choisi dans le groupe constitué par les polyisobutylènes, les polyéthylènes, les polypropylènes, les polybutylènes, et leurs mélanges. De manière plus préférée, le bloc élastomère du TPS est un bloc polyisobutylène.

[0048] Dans les modes de réalisation préférés où le TPE est insaturé et comprend un bloc thermoplastique de type polystyrène (TPS), le bloc élastomère du TPS est choisi dans le groupe constitué par les polymères à base d'isoprène, de butadiène, les copolymères statistiques d'isoprène et de styrène et les copolymères statistiques de butadiène et de styrène et leurs mélanges.

[0049] De manière préférentielle également selon l'invention, les blocs thermoplastiques du TPE sont des blocs non styréniques, choisis parmi les blocs polyamides, polyesters, et leurs mélanges. De manière très préférentielle dans ce mode de réalisation de l'invention, les blocs thermoplastiques sont choisis dans le groupe constitué par les polyamides de type PA6, PA11 ou PA12, ou les polyesters de type PET ou PBT et les mélanges de ces derniers. Dans ce mode de réalisation préférés, les blocs élastomères sont essentiellement constitués de polymères choisis dans le groupe constitué par les polyisobutylènes, les polyéthylènes, les polypropylènes, les polybutylènes, les polyéthers et leurs mélanges ; de préférence dans le groupe des polyéthers et leurs mélanges.

[0050] Les TPE particuliers dans lesquels les blocs thermoplastiques non styréniques sont des polyamides sont usuellement notés TPE-A ou TPA (copolyamide thermoplastique) ou encore PEBA (copolyéther bloc amide), et ils sont particulièrement préférés pour les besoins de l'invention.

[0051] Les TPE particuliers dans lesquels les blocs thermoplastiques non styréniques sont des polyesters sont usuellement notés TPE-E ou TPC (copolyester thermoplastique) ou encore

COPE (copolymère bloc éther-ester), et ils sont également particulièrement préférés pour les besoins de l'invention.

[0052] Selon l'invention, les blocs thermoplastiques du TPE présentent au total, une masse moléculaire moyenne en nombre ("Mn") allant de 5 000 g/mol à 150 000g/mol, de manière à conférer au TPE de bonnes propriétés élastomériques et une tenue mécanique suffisante et compatible avec l'utilisation en pneumatique.

[0053] Le bloc thermoplastique peut également être constitué de plusieurs blocs thermoplastiques tels que définis ci-dessus.

Viscosité à chaud du TPE

[0054] La viscosité dynamique à chaud (η) du TPE est mesurée à l'aide d'un appareillage permettant la mesure des propriétés viscoélastiques des polymères et caoutchoucs, le Rubber Process Analyser 2000 de Alpha Technologies. La préparation des échantillons est réalisée par transformation à chaud sous presse entre 150°C et 180°C selon le matériau, durant 3 minutes sous 1,5 bars de pression dans une feuille de papier anti-adhérente siliconée. Une mesure de viscosité selon un balayage en température est réalisée sur un échantillon de 5 g selon le protocole suivant. L'échantillon est moulé dans l'entrefer durant 1 min à 180°C à la suite de quoi la température est abaissée à 40°C. Commence le balayage en température de 40°C à 200°C sous une fréquence de sollicitation de 10 Hz avec une déformation d'angle imposée de 5%. Les valeurs de viscosité dynamique à 150°C et 175°C sont alors relevées sur le rhéogramme obtenu.

[0055] Cette viscosité à chaud des TPE est variable, notamment selon la masse moléculaire, l'indice de polydispersité, le taux de branchement, le ratio de longueur des blocs élastomères / blocs thermoplastiques, la nature des monomères constitutifs des blocs. Quelques viscosités de TPE disponibles commercialement sont données pour exemple dans le tableau ci-dessous.

	Viscosité à 150°C	Viscosité à 175°C
SIS (1)	1800 Pa.s	1000 Pa.s
SIS (2)	1800 Pa.s	1000 Pa.s
PEBA (2)	2200 Pa.s	1000 Pa.s
SEBS (3)	5000 Pa.s	3500 Pa.s

(1) SIS « D1161 » de la société Kraton

(2) SIS « D1163 » de la société Kraton

(3) PEBA « Pebax 3533 » de la société Arkema

(4) SEBS-MA « FG1901 » de la société Kraton, fonctionnel méthacrylate

[0056] Pour les besoin de l'invention et quelle que soit la structure et la nature chimique du TPE, telle que décrite plus haut, le TPE utilisé pour la couche adhésive du pneumatique (et également préférentiellement utilisé pour la couche de fixation de l'organe), présente une viscosité supérieure à 2000 Pa.s à la température de cuisson du pneumatique, notamment à 150°C ou 175°C.

[0057] De préférence, la viscosité est supérieure à 2200 Pa.s à la température de cuisson du pneumatique, notamment à 150°C ou 175°C.

[0058] Plus préférentiellement, la viscosité est supérieure à 3000 Pa.s à la température de cuisson du pneumatique, notamment à 150°C ou 175°C.

Exemples de TPE

[0059] Par exemple, le TPE est un copolymère dont la partie élastomère est saturée, et comportant des blocs styrènes et des blocs alkylènes. Les blocs alkylènes sont

préférentiellement de l'éthylène, du propylène ou du butylène. Plus préférentiellement, cet élastomère TPE est choisi dans le groupe suivant, constitué de copolymères diblocs, triblocs linéaires ou étoilés : styrène/ éthylène/ butylène (SEB), styrène/ éthylène/ propylène (SEP), styrène/ éthylène/ éthylène/ propylène (SEEP), styrène/ éthylène/ butylène/ styrène (SEBS), styrène/ éthylène/ propylène/ styrène (SEPS), styrène/ éthylène/ éthylène/ propylène/ styrène (SEEPS), styrène/ isobutylène (SIB), styrène/ isobutylène/ styrène (SIBS) et les mélanges de ces copolymères. Ces TPE peuvent également être porteurs de fonctions réactives, telle que des groupements méthacrylates comme dans le cas des copolymères styrène/ éthylène/ butylène/ styrène fonctionnalisés méthacrylate (SEBS-MA).

[0060] Par exemple également, le TPE est un copolymère dont la partie élastomère est insaturée, et qui comporte des blocs diènes et avantageusement des blocs styrènes, ces blocs diènes étant en particulier des blocs isoprène ou butadiène. Plus préférentiellement, cet élastomère TPS est choisi dans le groupe suivant, constitué de copolymères dibloc, triblocs linéaires ou étoilés : styrène/ butadiène (SB), styrène/ isoprène (SI), styrène/ butadiène/ isoprène (SBI), styrène/ butadiène/ styrène (SBS), styrène/ isoprène/ styrène (SIS), styrène/ butadiène/ isoprène/ styrène (SBIS) et les mélanges de ces copolymères.

[0061] Parmi les TPE multiblocs, on peut citer les copolymères comportant des blocs copolymère statistique d'éthylène et de propylène/ polypropylène, polyéther/ polyester (COPE), polyéther/ polyamide (PEBA).

[0062] Il est également possible que les TPE donnés en exemple ci-dessus soient mélangés entre eux au sein de la couche selon l'invention.

[0063] A titre d'exemples d'élastomères TPE saturés ou essentiellement saturés commercialement disponibles, on peut citer les élastomères de type SEPS, SEEPS, ou SEBS commercialisés par la société Kraton sous la dénomination "Kraton G" ou la société Kuraray sous la dénomination "Septon". On peut également citer les les élastomères de type SEBS-MA commercialisés par la société Kraton sous les dénominations commerciales « FG1901 » ou « FG1924 », ou les élastomères de type SIBS commercialisés par la société Kaneka sous la

dénomination commerciale « SIBSTAR ». Parmi les TPE multiblocs, on peut citer le TPE « Vistamaxx » commercialisé par la société Exxon ; le TPE COPE commercialisé par la société DSM sous le dénomination « Arnitel », ou par la société Dupont sous le dénomination « Hytrel », ou par la société Ticona sous le dénomination « Riteflex » ; le TPE PEBA commercialisé par la société Arkema sous le dénomination « PEBAX » (e.g. « PEBAX 3533 »).

Additifs divers

[0064] La composition de la couche adhésive peut optionnellement comporter, en combinaison avec l'élastomère TPE précédemment décrit, au moins un polyphénylène éther (noté en abrégé « PPE »).

[0065] Les PPE sont bien connus de l'homme du métier, ce sont des résines solides à température ambiante (23°C) compatibles avec les polymères styréniques, qui sont notamment utilisées pour augmenter la Tg d'élastomères TPS (voir par exemple *« Thermal, Mechanical and Morphological Analyses of Poly(2,6- dimethyl-1,4-phenylene oxide)/Styrene- Butadiene-Styrene Blends »*, Tucker, Barlow and Paul, Macromolecules, 1988, 21, 1678- 1685).

[0066] Préférentiellement, le PPE utilisé ici possède une température de transition vitreuse (notée ci-après Tg) qui est supérieure à 150°C, plus préférentiellement supérieure à 180°C. Quant à sa masse moléculaire moyenne en nombre (Mn), elle est préférentiellement comprise entre 5 000 et 100 000 g/mol.

[0067] La masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) est déterminée de manière connue, par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). L'échantillon est préalablement solubilisé dans du tétrahydrofuranne à une concentration d'environ 1 g/l ; puis la solution est filtrée sur filtre de porosité 0,45 µm avant injection. L'appareillage utilisé est une chaîne chromatographique « WATERS alliance ». Le solvant d'élution est le tétrahydrofuranne, le débit de 0,7 ml/min, la température du système de 35°C et la durée d'analyse de 90 min. On

utilise un jeu de quatre colonnes WATERS en série, de dénominations commerciales « STYRAGEL » (« HMW7 », « HMW6E » et deux « HT6E »). Le volume injecté de la solution de l'échantillon de polymère est de 100 µl. Le détecteur est un réfractomètre différentiel « WATERS 2410 » et son logiciel associé 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] A titres d'exemples non limitatifs de polymères PPE utilisables dans la composition étanche selon un objet de l'invention, on peut citer notamment ceux choisis dans le groupe constitué par les poly(2,6-diméthyl-1,4-phénylène-éther), poly(2,6-diméthyl-co-2,3,6-triméthyl-1,4- phénylène-éther), poly-(2,3,6-triméthyl-1,4- phénylène-éther), poly(2,6-diéthyl-1,4- phénylène-éther), poly(2-méthyl-6-éthyl-1,4- phénylène-éther), poly(2-méthyl-6-propyl-1,4-phénylène-éther), poly-(2,6-dipropyl-1,4- phénylène-éther), poly(2-éthyl-6-propyl-1,4-phénylène-éther), poly(2,6-dilauryl-1,4- phénylène-éther), poly(2,6-diphényl-1,4- phénylène-éther), poly(2,6-diméthoxy-1,4- phénylène-éther), poly(1,6-diéthoxy-1,4- phénylène-éther), poly(2-méthoxy-6-éthoxy- 1,4-phénylène-éther), poly(2-éthyl-6- stéaryloxy-1,4-phénylène-éther), poly(2,6- dichloro-1,4-phénylène-éther), poly(2-méthyl- 6-phényl-1,4-phénylène-éther), poly(2- éthoxy-1,4-phénylène-éther), poly(2-chloro- 1,4-phénylène-éther), poly(2,6-dibromo-1,4- phénylène-éther), poly(3-bromo-2,6-diméthyl- 1,4-phénylène-éther), leurs copolymères respectifs, et les mélanges de ces homopolymères ou copolymères.

[0069] Selon un mode de réalisation particulier et préférentiel, le PPE utilisé est le poly(2,6- diméthyl-1,4-phénylène-éther). De tels PPE commercialement disponibles sont par exemple les « Xyron S202 » de la société Asahi Kasei, ou « Noryl SA120 » de la société Sabic.

Zone d'accueil du pneumatique

[0070] Le pneumatique de l'invention comporte une surface intérieure et/ou extérieure avec une zone d'accueil, sur laquelle est disposée une couche adhésive et un film de protection disposé sur ladite couche adhésive.

[0071] Selon un arrangement préféré de l'invention, la zone d'accueil peut être constituée uniquement de ladite couche adhésive, et, lorsqu'il est en place, du film de protection.

[0072] Selon un autre arrangement préféré de l'invention, la zone d'accueil comprend en outre une couche notée sous-couche, positionnée entre la couche adhésive et la surface intérieure et/ou extérieure du pneumatique portant la zone d'accueil.

[0073] Ladite sous-couche peut être de plusieurs natures, il peut s'agir d'une application locale d'une solution de préparation de surface, connue de l'homme l'art, ou d'une couche fine (par exemple de 0,01 à 1 mm) d'une composition d'adhésion comprenant par exemple un élastomère thermoplastique.

Composition de la couche adhésive du pneumatique

[0074] La couche adhésive du pneumatique selon l'invention a pour caractéristique essentielle de comporter un élastomère thermoplastique à blocs (TPE) présentant une viscosité supérieure à 2000 Pa.s à la température de cuisson du pneumatique tel que défini précédemment, avec toutes les préférences et tous les modes de réalisation.

[0075] À titre d'exemple, il est avantageux d'utiliser un mélange de TPE dont l'un a une masse moléculaire en nombre Mn appropriée pour une bonne tenue en température et d'un TPE de faible masse Mn pour favoriser un bon collage entre les couches adhésive du pneumatique et de fixation de l'organe.

[0076] Le ou les élastomères TPE peuvent à eux seuls constituer une composition de couche adhésive du pneumatique.

[0077] Optionnellement, la présence du polyphénylène éther dans la composition adhésive pourrait augmenter la viscosité en température de la composition adhésive et ainsi pénaliser l'interpénétration de la couche adhésive et de la couche caoutchouteuse de la surface du pneumatique, limitant l'adhésion de ces deux couches. Or de façon très surprenante, on constate au contraire une amélioration de l'adhésion à des températures de service inférieures à 100°C.

[0078] À titre minoritaire, la composition de la couche adhésive peut comporter un élastomère diénique usuel tel un SBR, un polybutadiène ou un polyisoprène naturel ou synthétique. De façon très préférentielle, le taux d'élastomère diénique dans la composition est inférieur à 20 parties pour cent parties en masse d'élastomères de la composition (pce). Bien entendu, le ou les TPE de la composition sont pris en compte dans les élastomères pour l'expression en unité pce.

[0079] De plus, selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, la composition de la couche adhésive peut comporter également, à titre d'agent plastifiant, une huile d'extension (ou huile plastifiante) dont la fonction est de faciliter la mise en joint de la couche adhésive et de la couche de fixation de l'organe, particulièrement par un abaissement du module et une augmentation du pouvoir tackifiant.

[0080] On peut utiliser toute huile d'extension, à caractère faiblement polaire, apte à étendre, plastifier des élastomères, notamment thermoplastiques. À 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.

[0081] 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), les huiles aromatiques, les huiles minérales, et les mélanges de ces huiles. L'homme du métier

saura ajuster la nature et la quantité d'huile d'extension en fonction des conditions particulières d'usage de la couche adhésive.

[0082] On utilise préférentiellement une huile du type caoutchouc isoprénique liquide (« LIR »). À titre d'exemple, les LIR 30 et 50, respectivement de masses moléculaires moyenne en nombre de 30 000 et 50 000 g/mol sont commercialisées par Kuraray.

[0083] La composition de la couche adhésive peut comporter par ailleurs les divers additifs usuellement présents dans les compositions à base d'élastomères thermoplastiques à blocs connues de l'homme du métier. On citera par exemple des charges renforçantes telles que du noir de carbone ou de la silice, des charges non renforçantes ou inertes ou encore fibrillaires, des agents colorants avantageusement utilisables pour la coloration de la composition, des plastifiants autres que les huiles d'extension précitées, des résines tackifiantes, des agents de protection tels que antioxydants ou antiozonants, anti-UV, divers agents de mise en œuvre ou autres stabilisants, ou encore des promoteurs aptes à favoriser l'adhésion au reste de la structure du pneumatique.

[0084] L'usage de résines tackifiantes peut être particulièrement intéressant pour régler les températures de ramollissement ainsi que les niveaux d'adhésion nécessaires des couches adhésives ou de fixation.

Film de protection

[0085] Le film de protection est préférentiellement un film flexible résistant à la chaleur qui présente préférentiellement une adhésion limitée à la couche adhésive pour pouvoir en être décollé. La force de pelage du film de la couche adhésive est de préférence inférieure à 1 N/mm à 20°C et très préférentiellement inférieure à 0,5 N/mm.

[0086] Ce film permet de protéger la surface de la couche adhésive lors des opérations d'assemblage du pneumatique et sa vulcanisation en moule.

[0087] Il peut notamment être un film thermoplastique. Ce film thermoplastique est avantageusement choisi dans le groupe des polyesters et des films comportant au moins un polymère fluoré. L'homme du métier saura choisir son épaisseur pour obtenir le meilleur compromis entre sa flexibilité et sa résistance mécanique. Cette épaisseur est avantageusement comprise entre 10 et 300 µm.

[0088] La nature du film de protection peut être incompatible avec celle du TPE de la couche adhésive pour obtenir une adhésion limitée appropriée.

[0089] Dans une utilisation préférentielle, ce film est retiré juste avant la mise en place de l'organe à la surface du pneumatique pour éviter toute pollution de la surface de la couche adhésive. Le film a alors l'avantage de protéger la couche adhésive pendant toutes les phases de transport et de stockage des pneumatiques.

[0090] De préférence, la Tg (ou Tf, le cas échéant) du film de protection est supérieure à la température de cuisson du mélange caoutchouteux de la zone d'accueil de la surface du pneumatique. Une température de 200°C pour la Tg (ou Tf, le cas échéant) permet au film de résister aux températures usuelles de vulcanisation des pneumatiques pour véhicules de tourisme.

[0091] Comme exemple de film polyester, on peut utiliser les films commercialisés sous la marque Mylar avec une épaisseur comprise entre 0,03 et 0,2 mm. Un tel film de polyester a une température de fusion supérieure à 230 °C.

[0092] On peut choisir comme polymères fluorés les copolymères éthylène-propylène fluoré (FEP). Avantageusement, le film comporte un copolymère de tétrafluoroéthylène (TFE) et d'hexafluoropropylène (HFP).

[0093] Ces polymères présentent de remarquables propriétés anti-collantes.

[0094] Un exemple de film adapté est le film A5000 de Aerovac Systemes France. Ce film comporte un copolymère éthylène-propylène fluoré ou FEP. Ce film a une température maximale d'utilisation de l'ordre de 204 °C et a un allongement rupture supérieur à 300%. Son

épaisseur est de 25 µm. Ces caractéristiques lui permettent d'être mis en place directement sur le tambour de confection du bandage pneumatique dans le cas spécifique de zone d'accueil placée à la surface de la couche intérieure étanche du pneumatique.

[0095] Le tableau suivant indique des exemples de films appropriés pour l'invention.

Dénomination	Fournisseur	nature	Epaisseur	T max	Allongement
A5000	Aerovac	FEP	25 µm	260 °C	> 300%
A6000	Aerovac	ETFE	12, 15 et 20 µm	230 °C	> 200%
MR Film	Aerovac	PTFE	25 µm	315 °C	> 550 %
FEP100	Dupont	FEP	25 µm	260 °C	> 300%
FEP100	Dupont	FEP	12.5 µm	260 °C	> 300%
Norton FEP 0.001	Saint Gobain	FEP	25 µm	260 °C	> 300%
Norton FEP 0.0005	Saint Gobain	FEP	12.5 µm	260 °C	> 300%

[0096] Le film de protection permet de séparer la couche adhésive de tout contact avec le tambour de fabrication du bandage pneumatique puis avec la membrane de cuisson du moule de vulcanisation. La nature incompatible du film de protection relativement à la couche adhésive lui permet d'être retiré de la surface intérieure du bandage pneumatique après la vulcanisation. Le retrait de ce film de protection redonne à la couche adhésive toutes ses propriétés. Le film de protection peut être enlevé sans se déchirer.

Organe destiné à être fixé au pneumatique

[0097] L'organe peut être un boîtier apte à recevoir un dispositif électronique. L'organe peut aussi être un dispositif électronique. Il peut aussi être un marquage sur le pneumatique ou une décoration. L'organe est fixé au pneumatique grâce à la couche de fixation présente sur l'organe.

Zone de fixation de l'organe

[0098] La zone de fixation de l'organe peut notamment et préférentiellement être une bande adhésive, ou une couche de fixation dont la composition comprend un élastomère thermoplastique (TPE).

[0099] Selon un premier mode de réalisation préférentiel, la zone de fixation de l'organe est une couche de fixation dont la composition comprend un ou plusieurs élastomère(s) thermoplastique(s) (TPE), présentant une viscosité supérieure à 2000 Pa.s à 150°C et préférentiellement à 175°C également, tel que défini précédemment, avec toutes les préférences et tous les modes de réalisation.

[00100] De préférence, le ou les élastomères thermoplastiques à blocs (TPE) présentant une viscosité supérieure à 2000 Pa.s à 150°C et préférentiellement à 175°C également, sont choisis de telle sorte que la force d'adhésion, c'est-à-dire la force nécessaire pour séparer les deux couches adhésive et de fixation dans un test de pelage est supérieure à 0,5 N/mm, de préférence supérieure à 1 N/mm, mieux supérieure à 2 N/mm à 60°C.

[00101] Selon un mode de réalisation préférentiel, les blocs thermoplastiques des TPE de la couche de fixation sont compatibles (c'est-à-dire similaire du fait de leurs masses, de leurs polarités ou de leurs Tg) avec les blocs thermoplastiques du ou des élastomères thermoplastiques à blocs de la composition de la couche adhésive du pneumatique.

[00102] Selon un mode de réalisation préférentiel, les blocs thermoplastiques du ou des TPE de la composition de la couche de fixation de l'organe sont identiques aux blocs thermoplastiques du ou des TPE de la composition de la couche adhésive du pneumatique.

[00103] Selon un mode de réalisation très préférentiel, les TPE des couches de fixation et adhésive sont identiques.

[00104] La composition de la couche de fixation de l'organe peut aussi comporter des élastomères diéniques saturés ou insaturés, à titre minoritaire, des huiles ou des additifs divers tels que précédemment décrits pour la couche adhésive du pneumatique.

[00105] Selon un second mode de réalisation préférentiel la zone de fixation de l'organe est une bande adhésive. La bande adhésive utilisée comme zone de fixation sur l'organe ou comme partie adhésive sur le pneumatique), peut être tout type de bande adhésive connue, parfois appelée « scotch » (« tape » en anglais) ou encore PSA (« Pressure Sensitive Adhesive »).

[00106] Comme connu de l'homme de l'art des adhésifs, l'appellation « Pressure Sensitive Adhesive » est utilisée pour désigner des matériaux qui sont intrinsèquement collants ou qui ont été rendus collants par l'addition de résines tackifiantes. Plusieurs méthodes permettent d'identifier un PSA, notamment les trois suivantes :

- un PSA peut être décrit par les critères de Dahlquist du point de vue mécanique et viscoélastique,

- un PSA est un matériau qui possède du collant (ou « tack ») de façon permanente et agressive à température ambiante et adhère fortement à diverses surfaces par simple contact sans besoin de pression supérieur à celle applicable à la main,

- un PSA est un matériau dont le module de conservation est compris entre 0,02 MPa et 0,04 MPa à une fréquence de 0.1 rad/s (0,017Hz) et 0,2 MPa à 0,8 MPa à une fréquence de 100 rad/s (17Hz).

[00107] De manière préférentielle pour l'invention, on utilise comme bande adhésive un PSA dit « acrylique », connu de l'homme de l'art (« Technology of Pressure Sensitive Adhesives and Products », de I.Benedek et M.F.Feldstein, chapitre 5 « Acrylic adhesives » de P.B.Foreman) comprenant 50 à 100% en masse de monomères dits « primaires ». Ces monomères sont des esters d'acide acrylique obtenus avec des alcools primaires ou secondaires dont les parties alkyl sont en C4-C20, et de préférence ces monomères sont choisis dans le groupe constitué par le 2-éthylhexylacrylate, l'iso-octyl acrylate, le n-butyl acrylate et leurs mélanges. Ces monomères primaires présentent une Tg basse, de préférence inférieure à 0°C, conférant le caractère mou et de pégosité (tack) de la bande adhésive. Optionnellement, la composition acrylique comprend de 0 à 35 % en masse de monomères

dits « secondaires », de Tg supérieure à 0°C qui sont connus de l'homme de l'art et préférentiellement choisis dans le groupe constitué par le méthyl acrylate, le méthyl méthacrylate, l'acétate de vinyle, le styrène et leurs mélanges. Plus préférentiellement, on utilise le méthyl acrylate. Ces monomères secondaires permettent d'améliorer la cohésion de la masse adhésive. Ils ont pour effet d'augmenter le module et la Tg. A titre optionnel, la composition acrylique comprend de 0 à 15% de monomères polaires et fonctionnels, qui peuvent être de tout type autre que les monomères primaires et secondaires précédemment décrits. De manière préférentielle, ces monomères sont choisis dans le groupe constitué par l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'hydroxyéthyle acrylate, les acrylamides (tels que le butyle acrylamide ou l'octyle acrylamide), les méthacrylamides, la N-vinyl pyrrolidone, le N-vinyl caprolactame et leurs mélanges. Plus préférentiellement, on utilise l'acide acrylique. Ces monomères peuvent augmenter l'adhésion par mise en place d'interactions de type Van der Waals sur des supports polaires. D'autre part, ils peuvent aussi contribuer à la cohésion de la masse par interactions dipôle-dipôle ou ponts hydrogène.

[00108] La bande adhésive est de préférence moussée, c'est-à-dire obtenue par la dispersion d'un gaz dans une phase condensée, que la phase gaz soit apportée directement ou par l'intermédiaire de solides (composés générateurs de gaz, de billes polymères expansibles, de microbilles de verre). Il peut s'agir par exemple d'une mousse acrylique réticulée prise entre deux masses adhésives acryliques réticulées, l'effet mousse étant obtenu par utilisation de microbilles de verre. Les principaux modes d'obtention de PSA « moussés » sont donc par exemple l'injection directe de gaz, l'ajout de microsphères polymère expansibles, l'addition de microbilles de verre (poreuses ou non), l'ajout d'agents moussants chimiques, l'évaporation de solvant.

[00109] Des PSA connus sous la désignation « VHB » (Very High Bond) sont proposés par la société 3M, sont conformables aux surfaces non planes et sont utilisables pour les besoins de l'invention, comme par exemple le « VHB4955 ». Les bandes adhésives haute performance « VHB » sont des rubans d'assemblage constitués d'une masse homogène d'adhésif acrylique moussée. Traditionnellement utilisés dans la construction, ils offrent un pouvoir d'adhésion

élevé sur une variété de substrats et proposent des épaisseurs allant jusqu'à 3 mm. La contrainte étant répartie dans la totalité de l'épaisseur, ces produits absorbent un maximum d'énergie lors de chocs, vibrations, ou contraintes mécaniques. Ils sont indiqués pour des applications présentant des défauts de planéité ou de rugosité ainsi que pour des applications en extérieur et nécessitant étanchéité.

Fixation de l'organe au pneumatique

[00110] L'invention a aussi pour objet l'ensemble comprenant un pneumatique tel que défini ci-dessus avec un organe fixé à sa surface par la liaison de la couche adhésive du pneumatique et de la zone de fixation de l'objet, ledit objet étant de préférence un objet tel que défini précédemment.

[00111] Un autre objet de l'invention est un procédé de fixation d'un organe muni d'une zone de fixation, à la surface d'un pneumatique tel que décrit ci-dessus, avec une couche adhésive, protégée par un film de protection, et disposée sur une zone d'accueil, dans lequel :

- on retire tout ou partie du film de protection ;
- si la zone de fixation de l'organe est une couche de fixation dont la composition comprend un élastomère thermoplastique (TPE), on porte la couche adhésive à une température supérieure à la température de ramollissement des blocs thermoplastiques du ou des élastomères thermoplastiques à blocs,
- on met en contact, en appliquant une pression, la couche de fixation et la couche adhésive.

[00112] De préférence, l'invention concerne le procédé tel que défini ci-dessus dans lequel l'organe est un organe tel que défini précédemment, dont la couche de fixation est portée à une température supérieure à la température de ramollissement des blocs thermoplastiques du ou des élastomères thermoplastiques à blocs, avant la mise en contact avec la couche adhésive.

[00113] La fixation de l'organe est ainsi réalisée très rapidement et très simplement. La fixation est effective et durable dès que les températures des couches d'adhésion et de fixation

sont redescendues sous les températures de ramollissement ou Tg (ou Tf, le cas échéant) des TPE. Elle a aussi l'avantage d'être totalement réversible.

Exemples de réalisation

[00114] Des éléments complémentaires de l'invention sont maintenant décrits avec l'aide des dessins annexés, présentés à titre non limitatif, dans lesquels :

- la figure 1 représente de manière très schématique (sans respect d'une échelle spécifique), une coupe radiale d'un pneumatique conforme à un mode de réalisation de l'invention ;
- la figure 2 présente en coupe radiale partielle une ébauche de pneumatique conforme à un mode de réalisation de l'invention ;
- la figure 3 illustre un organe avec une couche de fixation ; et
- la figure 4 montre l'organe fixé à la surface du pneumatique.

[00115] La figure 1 représente de manière schématique une coupe radiale d'un bandage pneumatique ou pneumatique incorporant à une zone d'accueil 13 donnée une couche adhésive avec un film de protection selon un mode de réalisation de l'invention.

[00116] Ce 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. L'armature de sommet 6 est surmontée radialement extérieurement d'une bande de roulement caoutchouteuse 9. 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. 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 rotation

du pneumatique qui est situé à mi-distance des deux bourrelets 4 et passe par le milieu de l'armature de sommet 6). Une couche étanche 10 s'étend d'un bourrelet à l'autre radialement intérieurement relativement à l'armature de carcasse 7.

[00117] Le pneumatique 1 est tel que sa paroi intérieure comporte dans une zone d'accueil 13 donnée une couche adhésive 11. La couche adhésive 11 est recouverte radialement intérieurement par un film de protection 12. L'épaisseur de la couche adhésive est de préférence comprise entre 0,1 et 4 mm, et très préférentiellement entre 0,2 et 2 mm. L'homme de l'art saura adapter cette épaisseur en fonction de la nature, de la géométrie et de la masse de l'organe ainsi que de l'épaisseur de la couche de fixation de l'organe.

[00118] La surface de la zone d'accueil 13 et donc de la couche adhésive 11 est adaptée pour obtenir une fixation robuste de l'organe, l'homme du métier saura ajuster la dimension de la couche adhésive en fonction de la taille et de la masse de l'organe à fixer.

[00119] La couche adhésive 11 est constituée d'un TPE spécifique, tel que décrit précédemment et notamment choisi parmi ceux proposés dans les exemples ci-dessous.

[00120] Le film de protection 12, séparable, est un film thermoplastique comportant à titre d'exemple un polymère fluoré. Le film thermoplastique est extensible avec une faible rigidité et a un comportement plastique. Ce film a préférentiellement une Tg (ou Tf, le cas échéant) supérieure à la température de vulcanisation du bandage pneumatique. Un exemple de film adapté est le film A5000 de Aerovac Systèmes France. Ce film comporte par exemple un copolymère éthylène-propylène fluoré ou FEP. Ce film a une température maximale d'utilisation de l'ordre de 204 C et a un allongement rupture supérieur à 300%. Son épaisseur est de 25 µm. Ces caractéristiques lui permettent, dans un exemple de réalisation de l'invention, d'être mis en place directement soit sur le tambour de confection du bandage pneumatique.

[00121] Comme l'indique la figure 2, le film de protection 12 déborde de la zone d'accueil de la couche adhésive. Le débordement est préférentiellement supérieur à 2 mm pour garantir la non-contamination de cette couche adhésive pendant la vulcanisation du pneumatique.

[00122] Le film de protection 12 permet de prémunir la couche adhésive de tout contact avec le tambour de fabrication du pneumatique puis avec la membrane de cuisson du moule de vulcanisation. La nature particulière de ce film de protection lui permet d'être retiré de la surface intérieure du pneumatique après la vulcanisation. Le retrait de ce film de protection redonne à la surface de la couche adhésive toutes ses propriétés. Préférentiellement, le film de protection 12 peut être enlevé sans se déchirer.

[00123] Le bandage pneumatique de la figure 1 peut être fabriqué, comme l'indique la figure 2, en intégrant la couche adhésive dans une ébauche non vulcanisée de pneumatique 1 en utilisant un tambour de fabrication et les autres techniques usuelles dans la fabrication des bandages pneumatiques. Plus précisément, le film de protection 12 disposé radialement le plus à l'intérieur est appliqué en premier sur le tambour de fabrication 15. On met en place ensuite la couche adhésive 11.On applique ensuite, successivement, tous les autres composants usuels du bandage pneumatique.

[00124] Après la conformation, les nappes sommet et la bande de roulement sont mises en place sur l'ébauche du pneumatique. L'ébauche ainsi achevée est placée dans un moule de cuisson et est vulcanisée. Pendant la vulcanisation, le film de protection protège la membrane de cuisson du moule de tout contact avec la couche adhésive.

[00125] À la sortie du moule de cuisson, le film de protection 12 est toujours fixé à la couche adhésive 11. La viscosité spécifique des TPE utilisés pour la couche adhésive permet à cette couche de ne pas se déformer (par exemple en créant des bulles dans la couche) lors de la fabrication du pneumatique et en particulier lors de la sortie du pneumatique du moule de cuisson. Lors de cette opération, la zone d'accueil du pneumatique de l'invention se sépare de la membrane de cuisson du moule, sans que la zone d'accueil ne soit dégradée. Ainsi, avec les TPE spécifiques de l'invention, cette séparation de la zone d'accueil et de la membrane de cuisson est optimale, à la température de fin de cuisson du pneumatique, température qui peut varier selon la nature et les dimensions du pneumatique, comme bien connu de l'homme de l'art, et qui peut notamment être de 150°C ou 175°C.

[00126] Le film de protection 12 peut être aisément retiré à la sortie du moule de vulcanisation du pneumatique. Il est aussi possible, et préférable, de laisser en place ce film de protection jusqu'au moment de la fixation de l'organe.

[00127] Le film de protection et la couche adhésive peuvent aussi être appliqués à la zone d'accueil choisie à la surface du pneumatique après la conformation de l'ébauche de pneumatique et avant l'introduction de celle-ci dans le moule de vulcanisation.

[00128] La figure 3 présente schématiquement un organe 20 comportant un boîtier 22 et une couche de fixation 24. Le matériau de la couche de fixation 24 est à base d'au moins un élastomère thermoplastique TPE, qui peut notamment être un TPE spécifique à forte viscosité à chaud tel que décrit précédemment et notamment choisi parmi ceux proposés dans les exemples ci-dessous, dont les blocs thermoplastiques rigides sont de même nature que les blocs rigides du ou des TPE de la couche adhésive du pneumatique. La couche de fixation est préférentiellement à base du même TPE que celui de la couche adhésive. Les couches d'adhésion et de fixation sont constituées d'un TPE comportant un bloc élastomère saturé ou essentiellement saturé, tel que décrit précédemment et notamment choisi parmi ceux proposés dans les exemples ci-dessous. L'épaisseur de la couche de fixation est de préférence entre 0,5 et 4 mm, et très préférentiellement entre 1 et 3 mm. L'homme de l'art saura adapter l'épaisseur de la couche de fixation en fonction de celle de la couche adhésive et de la taille et de la masse de l'organe.

[00129] La figure 4 présente l'ensemble du pneumatique de la figure 1 et de l'organe 20 fixé sur sa surface intérieure sur la couche intérieure étanche.

[00130] La fixation de l'organe 20 à la surface du pneumatique est réalisée aisément et rapidement :

- on retire tout ou partie du film de protection 12 de la couche adhésive 11 du pneumatique 1 ;
- on échauffe les couches d'adhésion 11 du pneumatique et de fixation 24 de l'organe jusqu'à des températures supérieures aux Tg (ou Tf, le cas échéant) des élastomères

thermoplastiques à blocs ; ce chauffage peut être réalisé par tout moyen (soufflage d'air chaud, rayonnement infra-rouge...) ; les zones superficielles des deux couches d'adhésion et de fixation sont alors au-delà de leurs températures de mise en œuvre et sont ainsi ramollies ;

- on met en contact la couche de fixation et la couche adhésive en appliquant une pression de contact ; et
- on maintient le contact jusqu'au refroidissement des deux couches d'adhésion et de fixation en dessous des Tg (ou Tf le cas échéant) des TPE.

[00131] La pression de contact est de préférence supérieure à 0,05 bar (de plus que la pression atmosphérique). L'homme de l'art saura l'ajuster en fonction des couches de fixation et adhésive utilisées.

[00132] Dès que le refroidissement est effectif, l'organe est fixé de façon robuste à la surface du pneumatique.

[00133] Dans les exemples discutés ci-dessus, l'organe est fixé à la surface intérieure du pneumatique ; il est aussi possible de le placer sur une surface externe du pneumatique par exemple sur le flanc du pneumatique.

Tests

Test de pelage manuel

[00134] Des tests d'adhésion (tests de pelage) ont été conduits pour tester l'aptitude de la couche adhésive à adhérer après cuisson à une couche d'élastomère diénique, plus précisément à une composition de caoutchouc usuelle pour une couche intérieure étanche (parfois aussi appelée « gomme intérieure », en anglais « inner liner ») de pneumatique, à base de caoutchouc butyle (copolymère d'isobutylène et d'isoprène) comportant en outre les additifs usuels (charge, soufre, accélérateur, ZnO, acide stéarique, antioxydant). Bien entendu, ce test peut être adapté au cas où l'organe doit être placé sur le flanc du pneumatique, dans ce cas, on utilisera pour réaliser les éprouvettes une couche de mélange caoutchouteux de flanc au lieu

d'une couche de couche intérieure étanche usuelle. Ce même test est utilisé pour mesurer l'adhésion de la couche adhésive et de la couche de fixation.

[00135] Les éprouvettes de pelage (du type pelage à 180°) ont été réalisées par empilage des produits suivants :

- un tissu de type nappe carcasse tourisme ;
- une couche de couche intérieure étanche usuelle (1 mm) ;
- une couche adhésive à tester (notamment en TPE selon l'invention) (1 mm) ;
- une couche de couche intérieure étanche usuelle (1 mm) ; et
- un tissu de type nappe carcasse tourisme.

[00136] Une amorce de rupture est placée à l'interface entre l'une des couches de couche intérieure étanche et la couche adhésive.

[00137] Les éprouvettes sont ensuite vulcanisées à 140 °C pendant 50 minutes et sous une pression de 16 bars dans une presse à plateaux.

[00138] Des bandes de 30 mm de largeur ont été découpées au massicot. Les deux côtés de l'amorce de rupture ont été ensuite placées dans les mors d'une machine de traction de marque Instron®. Les essais sont réalisés à température ambiante et à une vitesse de traction de 100 mm/min. On enregistre les efforts de traction et on norme ceux-ci par la largeur de l'éprouvette. On obtient une courbe de force par unité de largeur (en N/mm) en fonction du déplacement de traverse mobile de la machine de traction (entre 0 et 200 mm). La valeur d'adhésion retenue correspond à l'initiation de la rupture au sein de l'éprouvette et donc à la valeur maximale de cette courbe.

[00139] Les mesures de pelage sont effectuées à température ambiante (23°C) et à 60°C.

[00140] Des tests d'adhésion (tests de pelage) ont été conduits également pour tester l'aptitude de la couche adhésive à adhérer après cuisson à une couche de fixation telle qu'elle est présente sur l'organe à fixer au pneumatique. Dans ce cas, les éprouvettes sont réalisées

par mise en contact de la couche adhésive à tester de deux demi-éprouvettes similaires réalisées selon l'empilage suivant :

- un tissu de type nappe carcasse tourisme ;
- une couche de couche intérieure étanche usuelle (1 mm) ;
- une couche adhésive à tester (notamment en TPE selon l'invention) (1 mm).

[00141] Les demi-éprouvettes sont ensuite vulcanisées à 140 °C pendant 50 minutes et sous une pression de 16 bars dans une presse à plateaux en protégeant la couche adhésive par un film protecteur.

[00142] Après cuisson et retrait du film protecteur les faces de couche adhésive sont mises en contact durant 30 secondes sous une température de 200°C et une pression de 50 mbars avec une amorce de rupture est placée à l'interface entre les deux couches adhésives.

[00143] Les deux côtés de l'amorce de rupture ont été ensuite placées dans les mors d'une machine de traction de marque Instron®. Les essais sont réalisés à température ambiante et à une vitesse de traction de 100 mm/min. On enregistre les efforts de traction et on norme ceux-ci par la largeur de l'éprouvette. On obtient une courbe de force par unité de largeur (en N/mm) en fonction du déplacement de traverse mobile de la machine de traction (entre 0 et 200 mm). La valeur d'adhésion retenue correspond à l'initiation de la rupture au sein de l'éprouvette et donc à la valeur maximale de cette courbe.

[00144] Les mesures de pelage sont effectuées à 60°C.

Evaluation du profil de la couche d'adhésion après la sortie du moule de cuisson du pneumatique muni de la zone d'accueil

[00145] Des tests d'évaluation du profil de la couche d'adhésion après la sortie du moule de cuisson du pneumatique muni de la zone d'accueil ont été conduits pour évaluer la dégradation de la couche d'adhésion, après cuisson. Pour ce faire, le film de protection, déposé sur la couche d'adhésion avant la cuisson, est retiré après la cuisson à la température souhaitée. La

dégradation de la couche d'adhésion est évaluée de façon visuelle selon le proportion de surface qui offre une apparence dégradée ou bullée et la surface de couche d'adhésion qui offre une surface d'apparence lisse au niveau macroscopique. Lorsque ce rapport de surface est inférieur à 10%, soit lorsque moins de 10% de la surface de la couche d'adhésion est dégradée (absence de bulle), l'évaluation est positive et notée (+) et lorsque plus de 10% de la couche d'adhésion est dégradée l'évaluation est négative et notée (-). Ce test peut être mené à des températures de cuisson variables, et notamment après une cuisson à 150°C ou 175°C.

Exemples de compositions :

[00146] Le tableau 1 ci-dessous présente les compositions testées dans lesquelles :

- C-1 est une composition usuelle de couche intérieure étanche ;
- C-2 et C-3 sont des compositions témoin comprenant un TPE ne satisfaisant pas le critère de viscosité à chaud de l'invention
- C-4 et C-5 sont des couches adhésives conformes à l'invention.

Tableau 1 : compositions en pce

Composition	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
Élastomère butyl (1)	100				
Noir de carbone (N772)	50				
Oxyde de zinc	1,5				
Acide stéarique	1,5				
Sulfénamide (2)	1,2				
Soufre	1,5				
TPE 1 (3)		100			
TPE 2 (4)			100		
TPE 3 (5)				100	
TPE 4 (6)					100

(1) Copolymère bromé d'isobutylène et d'isoprène « BROMOBUTYL 2222 » commercialisé par la société EXXON CHEMICAL Co ;

(2) N-dicyclohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide ("Santocure CBS" de la société Flexsys) ;

(3) SIS « D1161 » de la société Kraton ;

(4) SIS « D1163 » de la société Kraton ;

(5) SEBS-MA « FG1901 » de la société Kraton ;

(6) PEBA « PEBAX 3533 » de la société Arkema.

Résultats des tests

[00147] Pour représenter l'adhésion de la couche adhésive sur la couche étanche interne du pneumatique muni de la zone d'accueil, les valeurs d'adhésion sont mesurées (test de pelage) pour les assemblages des couches C-2 à C-5 sur la couche C-1 et les résultats sont présentés dans le tableau 2. Dans le cas de l'assemblage C-5 / C-1, une sous-couche composée d'un élastomère thermoplastique styrène-butadiène-styrène et d'un polyphénylène éther (66 pce) est interposée entre les deux couches C-5 et C-1.

Tableau 2

	C-2 / C-1	C-3 / C-1	C-4 / C-1	C-5 / C-1
Valeurs d'adhésion (N/mm) à 23°C	5,8	6,0	3,4	3,5
Valeurs d'adhésion (N/mm) à 60°C	1,6	2,0	0,9	1,1
Profil de la couche d'adhésion après cuisson à 150°C	(-)	(-)	(+)	(+)
Profil de la couche d'adhésion après cuisson à 175°C	(-)	(-)	(+)	(-)

[00148] Les résultats présentés au tableau 2 confirment l'intérêt d'utiliser comme couche adhésive une composition thermoplastique à blocs mise en place comme décrit. Les valeurs d'adhésion obtenues pour les essais conformes à l'invention sont remarquables, tant à

température ambiante qu'à la température de 60°C. De plus, les profils des couches d'adhésion après cuisson sont bons dans les essais conformes à l'invention, indiquant une préparation facilitée.

[00149] Pour représenter l'adhésion de l'organe sur le pneumatique selon l'invention, les valeurs d'adhésion sont mesurées (test de pelage) pour les assemblages des couches C-2 à C-5 sur elles-mêmes et les résultats sont présentés dans le tableau 3.

Tableau 3

	C-2 / C-2	C-3 / C-3	C-4 / C-4	C-5 / C-5
Valeurs d'adhésion (N/mm) à 60°C	1,9	2,1	1,9	3,7

[00150] Les résultats présentés au tableau 3 confirment l'intérêt d'utiliser comme couches adhésive et de fixation une composition thermoplastique à blocs mise en place comme décrit. Les valeurs d'adhésion obtenues sont remarquables, en particulier à la température de 60°C.

[00151] Ainsi ; l'invention permet une fixation rapide et réversible d'organes à la surface d'un pneumatique sans les inconvénients liés à la préparation de la surface de contact. Egalement, l'invention permet une préparation facile des pneumatiques, sans dégradation de la couche adhésive de la zone d'accueil lors de la sortie du moule de cuisson.

[00152] Cette fixation est réversible, c'est-à-dire que les deux couches adhésive et de fixation peuvent être désassemblées par chauffage au-dessus des Tg de leurs blocs rigides (ou Tf le cas échéant) puis passage d'un outil. La couche adhésive ainsi révélée peut ensuite être à nouveau utilisée pour coller le même organe ou un autre.

[00153] Enfin, ce mode de fixation procure une grande liberté quant à la géométrie et les fonctions de l'organe du fait de la fixation post vulcanisation.

REVENDICATIONS

1. Pneumatique comportant une surface intérieure et/ou extérieure avec une zone d'accueil, une couche adhésive disposée sur ladite zone d'accueil et un film de protection disposé sur ladite couche adhésive, caractérisé en ce que la composition de ladite couche adhésive est à base d'au moins un élastomère thermoplastique à blocs (TPE) présentant une viscosité supérieure à 2000 Pa.s à la température de cuisson du pneumatique.

2. Pneumatique selon la revendication 1, dans lequel le TPE de la composition de la couche adhésive présente une viscosité supérieure à 2000 Pa.s à 150°C, de préférence supérieure à 2000 Pa.s à 175°C.

3. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le TPE de la composition de la couche adhésive présente une viscosité supérieure à 2200 Pa.s à la température de cuisson du pneumatique.

4. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le TPE de la composition de la couche adhésive présente une viscosité supérieure à 2200 Pa.s à 150°C, de préférence supérieure à 2200 Pa.s à 175°C.

5. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le TPE de la composition de la couche adhésive présente une viscosité supérieure à 3000 Pa.s à la température de cuisson du pneumatique.

6. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le TPE de la composition de la couche adhésive présente une viscosité supérieure à 3000 Pa.s à 150°C, de préférence supérieure à 3000 Pa.s à 175°C.

7. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le bloc élastomère du TPE de la composition de la couche adhésive est saturé ou essentiellement saturé, c'est-à-dire comprenant un taux molaire de motifs insaturés inférieur à 10%, de préférence inférieur à 5%, plus préférentiellement inférieur à 2%, relativement à l'ensemble des motifs du bloc élastomère.

8. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le TPE de la composition de la couche adhésive présente des blocs thermoplastiques essentiellement constitués polymères choisi dans le groupe constitué par les polyamides, les polyesters et les mélanges de ces derniers.

9. Pneumatique selon la revendication précédente, dans lequel le TPE de la composition de la couche adhésive présente des blocs élastomères essentiellement constitués de polymères choisis dans le groupe constitué par les polyisobutylènes, les polyéthylènes, les polypropylènes, les polybutylènes, les polyéthers et leurs mélanges ; de préférence dans le groupe des polyéthers et leurs mélanges.

10. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le TPE de la composition de la couche adhésive est un élastomère thermoplastique styrénique (TPS), c'est-à-dire dont le bloc thermoplastique est essentiellement constitué de monomères styréniques.

11. Pneumatique selon la revendication précédente, dans lequel le bloc thermoplastique du TPS de la composition de la couche adhésive est un bloc polystyrène.

12. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 10 à 11, dans lequel le bloc élastomère du TPS de la composition de la couche adhésive est choisi dans le groupe constitué par les polyisobutylènes, les polyéthylènes, les polypropylènes, les polybutylènes, et leurs mélanges.

13. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 et 10 à 11, dans lequel le TPE de la composition de la couche adhésive est un élastomère thermoplastique styrénique (TPS), dont le bloc élastomère du TPE de la composition de la couche adhésive est insaturé, c'est-à-dire comprenant un taux molaire de motifs insaturés supérieur à 10% relativement à l'ensemble des motifs du bloc élastomère.

14. Pneumatique selon la revendication précédente, dans lequel le bloc élastomère du TPE de la composition de la couche adhésive est choisi dans le groupe constitué par les polymères de diènes conjugués en C4-C12 et leurs mélanges, de préférence dans le groupe des polybutadiènes, polyisoprènes, les copolymères butadiène/styrène, les copolymères isoprène/styrène et de leurs mélanges.

15. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'élastomère thermoplastique à bloc de la composition de la couche adhésive est un mélange de TPE.

16. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ou les élastomères thermoplastiques à blocs (TPE) de la composition de la couche adhésive sont les seuls élastomères de ladite composition de la couche adhésive.

17. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la composition de la couche adhésive comporte un ou des polyphénylènes éthers (« PPE »).

18. Pneumatique selon la revendication précédente, dans lequel le polyphénylène éther a une température de transition vitreuse supérieure à 150°C, de préférence supérieure à 180°C.

19. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 17 à 18 , dans lequel le polyphénylène éther est choisi dans le groupe constitué par les poly(2,6-diméthyl-1,4-phénylène-éther), poly(2,6-diméthyl-co-2,3,6-triméthyl-1,4- phénylène-éther), poly-(2,3,6-triméthyl-1,4- phénylène-éther), poly(2,6-diéthyl-1,4- phénylène-éther), poly(2-méthyl-6-éthyl-1,4- phénylène-éther), poly(2-méthyl-6-propyl- 1,4-phénylène-éther), poly-(2,6-dipropyl-1,4- phénylène-éther), poly(2-éthyl-6-propyl-1,4- phénylène-éther), poly(2,6-dilauryl-1,4- phénylène-éther), poly(2,6-diphényl-1,4- phénylène-éther), poly(2,6-diméthoxy-1,4- phénylène-éther), poly(1,6-diéthoxy-1,4- phénylène-éther), poly(2-méthoxy-6-éthoxy-1,4-phénylène-éther), poly(2-éthyl-6- stéaryloxy-1,4-phénylène-éther), poly(2,6- dichloro-1,4-phénylène-éther), poly(2-méthyl- 6-phényl-1,4-phénylène-éther), poly(2- éthoxy-1,4-phénylène-éther), poly(2-chloro- 1,4-phénylène-éther), poly(2,6-dibromo-1,4- phénylène-éther), poly(3-bromo-2,6-diméthyl- 1,4-phénylène-éther), leurs copolymères respectifs, et les mélanges de ces homopolymères ou copolymères.

20. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 17 à 18, dans lequel le polyphénylène éther est le poly(2,6-diméthyl-1,4-phénylène-éther).

21. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la zone d'accueil comprend en outre une couche notée sous-couche, positionnée entre la couche adhésive et la surface intérieure et/ou extérieure du pneumatique portant la zone d'accueil.

22. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le film de protection est un film thermoplastique choisi de telle sorte que la force de pelage dudit film de la couche adhésive est inférieure à 1 N/mm et préférentiellement inférieure à 0,5 N/mm, à 20°C.

23. Pneumatique selon la revendication 22, dans lequel le film de protection est choisi dans le groupe des polyesters et des films comportant au moins un polymère fluoré.

24. Pneumatique selon la revendication 23, dans lequel le polymère fluoré comporte un copolymère éthylène-propylène fluoré (FEP).

25. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la Tg (ou Tf, le cas échéant) du film de protection est supérieure à la température maximale de cuisson du mélange caoutchouteux de la zone d'accueil.

26. Ensemble d'un pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, dans lequel le film de protection est retiré en tout ou partie et d'un organe fixé au sein dudit pneumatique par une couche de fixation.

27. Ensemble pneumatique – organe selon la revendication précédente dans lequel ledit organe comprend une couche de fixation dont la composition est à base d'au moins un élastomère thermoplastique à blocs (TPE) présentant une viscosité supérieure à 2000 Pa.s à 150°C.

28. Ensemble pneumatique – organe selon la revendication précédente dans lequel la composition de ladite couche de fixation est à base d'au moins un élastomère thermoplastique à blocs identique audit élastomère thermoplastique à blocs de la composition de ladite couche adhésive de la zone d'accueil dudit pneumatique.

29. Ensemble pneumatique – organe selon l'une quelconque des revendications 26 à 28 dans lequel ledit organe est un boîtier apte à recevoir un dispositif électronique.

30. Ensemble pneumatique – organe selon l'une quelconque des revendications 26 à 28 dans lequel ledit organe est un dispositif électronique.

31. Procédé de fixation d'un organe muni d'une zone de fixation, à la surface d'un pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, dans lequel :

- on retire tout ou partie du film de protection ;
- si la zone de fixation de l'organe est une couche de fixation dont la composition comprend un élastomère thermoplastique (TPE), on porte la couche adhésive à une température supérieure à la température de ramollissement des blocs thermoplastiques du ou des élastomères thermoplastiques à blocs;
- on met en contact, en appliquant une pression, la couche de fixation et la couche adhésive.

32. Procédé selon la revendication précédente dans lequel l'organe est selon l'une quelconque des revendications 27 à 30, et dont la couche de fixation est portée à une température supérieure à la température de ramollissement des blocs thermoplastiques du ou des élastomères thermoplastiques à blocs, avant la mise en contact avec la couche adhésive.

1/2

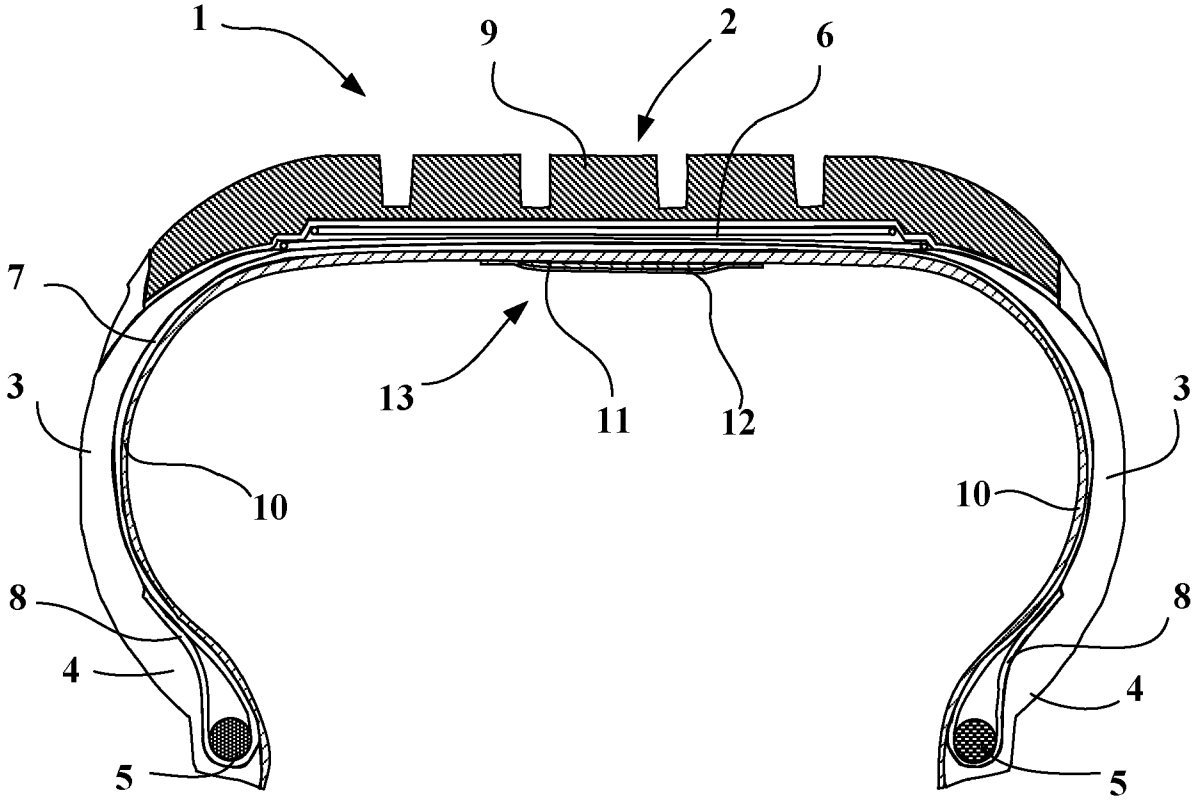


Fig. 1

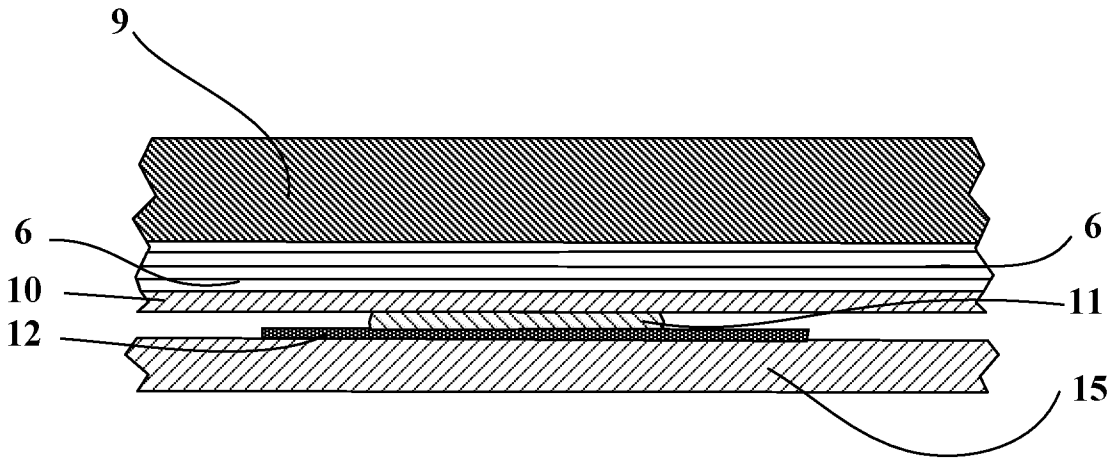


Fig. 2

2/2

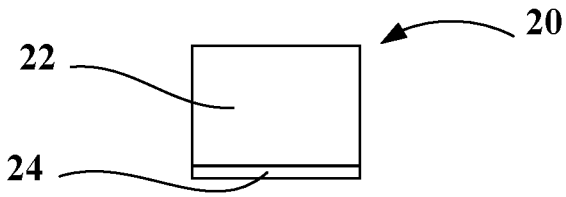


Fig. 3

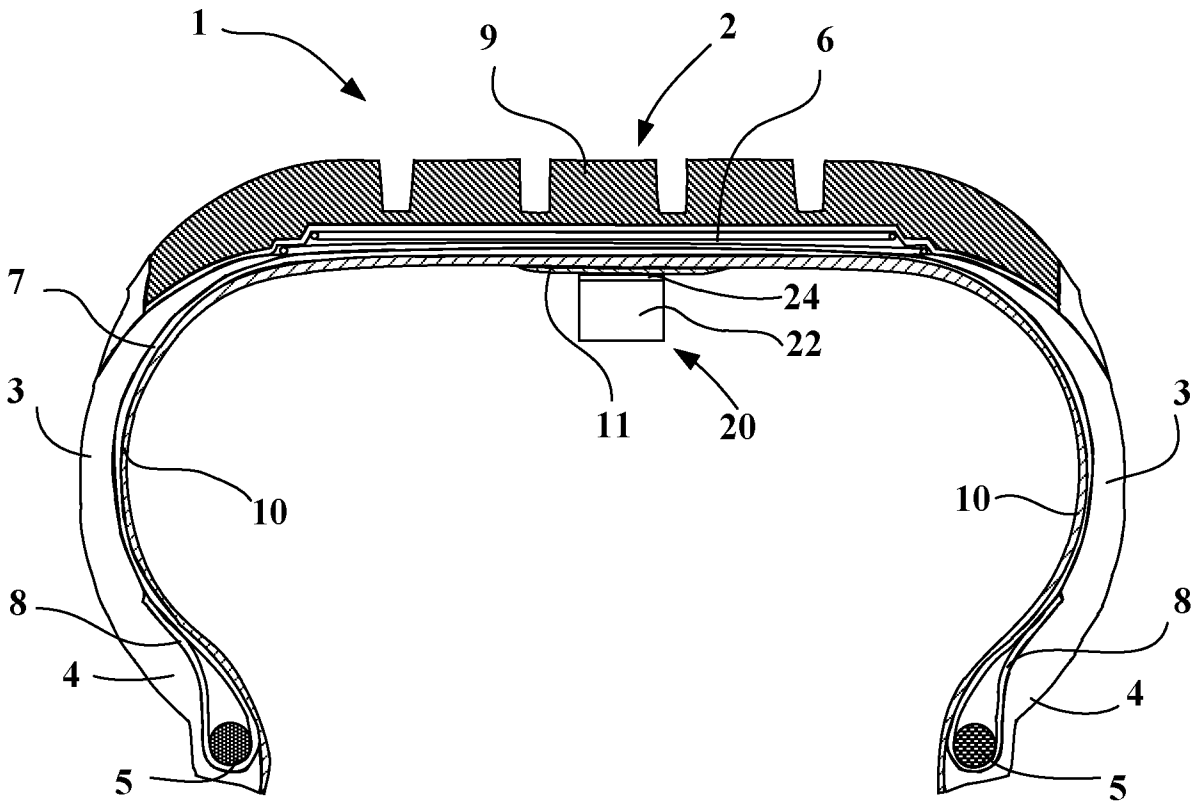


Fig. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/051579

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B60C23/04 C09J153/02
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)
B60C C09J B29D

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.
A	US 2012/248274 A1 (SCHEUNGRABER PATRIC [DE] ET AL) 4 October 2012 (2012-10-04) cited in the application paragraphs [0001], [0012] - [0014]; claims	1-32
A	US 2012/291933 A1 (TANNO ATSUSHI [JP] ET AL) 22 November 2012 (2012-11-22) claim 1 paragraph [0048]	1-32

☐ 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
1 August 2017	31/08/2017

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Baekelmans, Didier

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2017/051579

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2012248274 A1	04-10-2012	AU 2010310210 A1	17-05-2012
		DE 102009050268 A1	05-05-2011
		EP 2490905 A1	29-08-2012
		ES 2623865 T3	12-07-2017
		JP 5624150 B2	12-11-2014
		JP 2013508209 A	07-03-2013
		US 2012248274 A1	04-10-2012
		WO 2011047791 A1	28-04-2011
US 2012291933 A1	22-11-2012	CN 102785533 A	21-11-2012
		DE 102012204113 A1	22-11-2012
		JP 5760678 B2	12-08-2015
		JP 2012240507 A	10-12-2012
		US 2012291933 A1	22-11-2012

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2017/051579

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. B60C23/04 C09J153/02
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)
B60C C09J B29D

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
A	US 2012/248274 A1 (SCHEUNGRABER PATRIC [DE] ET AL) 4 octobre 2012 (2012-10-04) cité dans la demande alinéas [0001], [0012] - [0014]; revendications -----	1-32
A	US 2012/291933 A1 (TANNO ATSUSHI [JP] ET AL) 22 novembre 2012 (2012-11-22) revendication 1 alinéa [0048] -----	1-32

☐ 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
1 août 2017	31/08/2017

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Baekelmans, Didier

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2017/051579

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2012248274 A1	04-10-2012	AU 2010310210 A1	17-05-2012
		DE 102009050268 A1	05-05-2011
		EP 2490905 A1	29-08-2012
		ES 2623865 T3	12-07-2017
		JP 5624150 B2	12-11-2014
		JP 2013508209 A	07-03-2013
		US 2012248274 A1	04-10-2012
		WO 2011047791 A1	28-04-2011
US 2012291933 A1	22-11-2012	CN 102785533 A	21-11-2012
		DE 102012204113 A1	22-11-2012
		JP 5760678 B2	12-08-2015
		JP 2012240507 A	10-12-2012
		US 2012291933 A1	22-11-2012