

(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
6 février 2014 (06.02.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/019916 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
B32B 25/14 (2006.01) *B60C 1/00* (2006.01)
B32B 25/16 (2006.01) *C08L 53/00* (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2013/065636
- (22) Date de dépôt international :
24 juillet 2013 (24.07.2013)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1257367 30 juillet 2012 (30.07.2012) FR
- (71) Déposants : **COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN** [FR/FR]; 12, Cours Sablon, F-63000 Clermont-Ferrand (FR). **MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A.** [CH/CH]; Route Louis Braille 10, CH-1763 Granges-Paccot (CH).
- (72) Inventeurs : **GREIVELDINGER, Marc**; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, DGD/PI -F35 - Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). **CUSTODERO, Emmanuel**; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, DGD/PI -F35 - Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). **TRIGUEL, Aurélie**; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, DGD/PI -F35 - Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).
- (74) Mandataire : **SIDHU, Alban**; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, 23, place des Carmes-Déchaux, DGD/PI - F35 - Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).
- (81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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))

(54) Title : MULTILAYER LAMINATE FOR TYRES

(54) Titre : STRATIFIÉ MULTICOUCHE POUR PNEUMATIQUE

(57) Abstract : An airtight elastomeric laminate for tyres, wherein said laminate comprises at least two superposed layers of elastomer: a first layer, consisting of a composition based on at least one thermoplastic elastomer comprising polystyrene and polyisobutylene blocks, the amount of thermoplastic elastomer comprising polystyrene and polyisobutylene blocks being included within a range of more than 50 to 100 phr (parts by weight by 100 parts by weight of elastomer); a second layer, consisting of a composition based on at least one diene elastomer, the amount of diene elastomer being included within a range of more than 50 to 95 phr, and on at least one styrene thermoplastic elastomer (TPS), the amount of styrene thermoplastic elastomer being included within a range of from 5 to less than 50 phr.

(57) Abrégé : Stratifié élastomérique étanche pour pneumatique, ledit stratifié comportant au moins deux couches superposées d'élastomère: o une première couche, constituée d'une composition à base d'au moins un élastomère thermoplastique à blocs polystyrène et polyisobutylène, le taux d'élastomère thermoplastique à blocs polystyrène et polyisobutylène étant compris dans un domaine allant de plus de 50 à 100 pce (parties en poids pour 100 parties en poids d'élastomère); o une deuxième couche, constituée d'une composition à base d'au moins un élastomère diénique, le taux d'élastomère diénique étant compris dans un domaine allant de plus de 50 à 95 pce, et d'au moins un élastomère thermoplastique styrénique (TPS), le taux d'élastomère thermoplastique styrénique étant compris dans un domaine allant de 5 à moins de 50 pce.



WO 2014/019916 A1

STRATIFIE MULTICOUCHE POUR PNEUMATIQUE

[0001] La présente invention est relative aux stratifiés pour pneumatiques comportant une composition étanche dont les élastomères sont majoritairement des élastomères thermoplastiques à blocs polystyrène et polyisobutylène, dans une de leurs couches élastomériques.

[0002] Dans un pneumatique conventionnel les différentes couches élastomériques sont constituées de compositions d'élastomères diéniques, adhérant les unes aux autres par les liaisons créées lors de la réticulation desdits élastomères. Ces couches doivent donc être associées avant la cuisson (ou la réticulation) afin de permettre leur adhésion.

[0003] Il est d'intérêt aujourd'hui pour les fabricants de pneumatique, d'utiliser des couches élastomériques étanches comprenant, à titre d'élastomères, majoritairement des élastomères thermoplastiques à blocs polystyrène et polyisobutylène afin de bénéficier des propriétés de ces élastomères, notamment pour l'étanchéité, la réduction de la résistance au roulement et la facilité de mise en œuvre.

[0004] La difficulté de l'utilisation de telles couches, dont les élastomères sont majoritairement des élastomères thermoplastiques styréniques (TPS), en particulier les copolymères à blocs polystyrène et polyisobutylène, est leur adhésion aux couches diéniques adjacentes de composition conventionnelle, et ce, avant la cuisson du stratifié résultant ou après la cuisson de la couche adjacente à la couche dont les élastomères sont majoritairement des copolymères à blocs polystyrène et polyisobutylène.

[0005] Afin d'améliorer cette adhésion, les demanderesses ont précédemment décrit des stratifiés pour pneumatique comportant une couche dont les élastomères sont majoritairement des élastomères thermoplastiques à blocs polystyrène et polyisobutylène, par exemple dans le document WO2010/063427. Dans ce document, la couche majoritairement composée de copolymères à blocs polystyrène et polyisobutylène, peut adhérer à une couche diénique par la présence d'une couche adhésive spécifique intermédiaire. S'il est efficace, le stratifié résultant ajoute une couche supplémentaire dans la structure du pneumatique, ce qui l'alourdit et ajoute une étape dans sa fabrication.

[0006] Dans le but d'améliorer les pneumatiques conventionnels par l'utilisation d'une couche étanche majoritairement à base d'un élastomère thermoplastique à blocs polystyrène et polyisobutylène, tout en simplifiant l'adhésion d'une telle couche à une couche diénique adjacente, réticulée ou non réticulée, la demanderesse a trouvé de manière
5 surprenante le stratifié de l'invention.

[0007] L'invention a donc pour objet un stratifié élastomérique étanche pour pneumatique, ledit stratifié comportant au moins deux couches adjacentes d'élastomère :

- une première couche, constituée d'une composition à base d'au moins un élastomère thermoplastique à blocs polystyrène et polyisobutylène, le taux
10 d'élastomère thermoplastique à blocs polystyrène et polyisobutylène étant compris dans un domaine allant de plus de 50 à 100 pce (parties en poids pour 100 parties en poids d'élastomère) ;
- une deuxième couche, constituée d'une composition à base d'au moins un élastomère diénique, le taux d'élastomère diénique étant compris dans un
15 domaine allant de plus de 50 à 95 pce, et d'au moins un élastomère thermoplastique styrénique (TPS), le taux d'élastomère thermoplastique styrénique étant compris dans un domaine allant de 5 à moins de 50 pce.

[0008] La présence, dans les deux couches d'élastomère thermoplastique styrénique (TPS), dont le copolymère à blocs polystyrène et polyisobutylène dans la couche étanche, permet
20 d'avoir une adhésion satisfaisante entre les deux couches du stratifié étanche de l'invention. Par rapport aux solutions de l'art antérieur, l'invention est d'une grande simplicité puisqu'elle permet de s'affranchir d'une couche dont la seule fonction serait l'adhésion de la couche étanche comprenant le copolymère à blocs polystyrène et polyisobutylène sur la couche diénique et ainsi de ne pas alourdir le pneumatique et donc
25 de ne pas augmenter sa résistance au roulement.

[0009] Un autre avantage majeur de l'invention est de permettre une économie de matériaux puisque qu'au lieu d'utiliser une couche élastomérique supplémentaire pour l'adhésion, l'invention permet à une couche majoritairement diénique (comme les compositions des pneumatiques conventionnels) d'adhérer à une couche étanche
30 comprenant un copolymère à blocs polystyrène et polyisobutylène. Cette économie est par ailleurs très favorable à la préservation de l'environnement.

[0010] De préférence, l'invention concerne un stratifié tel que défini ci-dessus, dans lequel le copolymère à blocs polystyrène et polyisobutylène de la première couche est un copolymère styrène/ isobutylène/ styrène (SIBS).

[0011] De préférence également, l'invention concerne un stratifié tel que défini ci-dessus, dans lequel le taux d'élastomère thermoplastique à blocs polystyrène et polyisobutylène dans la composition de la première couche est compris dans un domaine allant de 70 à 100 pce ; plus préférentiellement, de 80 à 100 pce.

[0012] Préférentiellement, l'invention concerne un stratifié tel que défini ci-dessus, dans lequel l'élastomère thermoplastique est le seul élastomère de la première couche.

[0013] Plus préférentiellement, l'invention concerne un stratifié tel que défini ci-dessus, dans lequel la première couche comprend en outre un plastifiant, de préférence une huile plastifiante ou une résine thermoplastique.

[0014] Préférentiellement également, l'invention concerne un stratifié tel que défini ci-dessus, dans lequel la première couche comprend en outre une charge lamellaire.

[0015] De préférence, l'invention concerne un stratifié tel que défini ci-dessus, dans lequel la première couche ne contient pas de système de réticulation.

[0016] De manière préférentielle, l'invention concerne un stratifié tel que défini ci-dessus, dans lequel les blocs élastomères des élastomères thermoplastiques styréniques (TPS) de la deuxième couche sont choisis parmi les élastomères ayant une température de transition vitreuse inférieure à 25°C.

[0017] De manière préférentielle également, l'invention concerne un stratifié tel que défini ci-dessus, dans lequel les blocs élastomères des élastomères thermoplastiques styréniques (TPS) de la deuxième couche sont choisis dans le groupe constitué par les élastomères éthyléniques, les élastomères diéniques et leurs mélanges. Selon un mode préférentiel, les blocs élastomères des élastomères thermoplastiques styréniques (TPS) de la deuxième couche sont choisis parmi les élastomères éthyléniques. Selon un autre mode préférentiel, les blocs élastomères des élastomères thermoplastiques styréniques (TPS) de la deuxième couche sont choisis parmi les élastomères diéniques.

[0018] Préférentiellement, l'invention concerne un stratifié tel que défini ci-dessus, dans lequel les élastomères thermoplastiques styréniques (TPS) de la deuxième couche

comportent entre 5 et 50% en masse de styrène. Plus préférentiellement, les élastomères thermoplastiques styréniques (TPS) de la deuxième couche sont choisis dans le groupe constitué par les élastomères thermoplastiques copolymères styrène/ éthylène/ butylène (SEB), styrène/ éthylène/ propylène (SEP), styrène/ éthylène/ éthylène/ propylène (SEEP),
5 styrène/ éthylène/ butylène/ styrène (SEBS), styrène/ éthylène/ propylène/ styrène (SEPS), styrène/ éthylène/ éthylène/ propylène/ styrène (SEEPS), styrène/ isobutylène (SIB), styrène/ isobutylène/ styrène (SIBS), styrène/ butadiène (SB), styrène/ isoprène (SI), styrène/ butadiène/ isoprène (SBI), styrène/ butadiène/ styrène (SBS), styrène/ isoprène/ styrène (SIS), styrène/ butadiène/ isoprène/ styrène (SBIS), styrène/ butadiène/ butylène
10 (SBB), styrène/ butadiène/ butylène/ styrène (SBBS) et les mélanges de ces copolymères.

[0019] De préférence, l'invention concerne un stratifié tel que défini ci-dessus, dans lequel le taux d'élastomère thermoplastique styrénique (TPS) dans la composition de la deuxième couche est compris dans un domaine allant de 5 à 45 pce, et plus préférentiellement, de 10 à 40 pce.

15 **[0020]** De manière préférentielle, l'invention concerne un stratifié tel que défini ci-dessus, dans lequel l'élastomère diénique de la deuxième couche est choisi dans le groupe constitué par les élastomères diéniques essentiellement insaturés, et les mélanges de ces élastomères. Préférentiellement, l'élastomère diénique de la deuxième couche est choisi dans le groupe constitué par les homopolymères obtenus par polymérisation d'un
20 monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone, les copolymères obtenus par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinyle aromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone, et les mélanges de ces derniers. Plus préférentiellement, l'élastomère diénique de la deuxième couche est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes de synthèse, le
25 caoutchouc naturel, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

[0021] De préférence, l'invention concerne un stratifié tel que défini ci-dessus, dans lequel la deuxième couche comprend une charge renforçante. Préférentiellement, la charge renforçante de la deuxième couche est du noir de carbone et/ou de la silice. Plus
30 préférentiellement, la charge renforçante majoritaire de la deuxième couche est un noir de carbone.

[0022] L'invention concerne également un pneumatique comportant un stratifié tel que défini ci-dessus.

[0023] De plus, l'invention concerne également, l'utilisation dans un objet pneumatique d'un stratifié tel que défini précédemment.

5 [0024] L'invention concerne plus particulièrement les stratifiés tels que définis ci-dessus, utilisés dans des pneumatiques destinés à équiper des véhicules sans moteur tels que les bicyclettes, ou des véhicules à moteur de type tourisme, SUV ("Sport Utility Vehicles"), deux roues (notamment motos), avions, comme des véhicules industriels choisis parmi camionnettes, « Poids-lourd » – c'est-à-dire métro, bus, engins de transport routier
10 (camions, tracteurs, remorques), véhicules hors-la-route tels qu'engins agricoles ou de génie civil –, autres véhicules de transport ou de manutention.

[0025] L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière de la description et des exemples de réalisation qui suivent.

DESCRIPTION DETAILLÉE DE L'INVENTION

15 [0026] Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des pourcentages en masse.

[0027] Par ailleurs, le terme « pce » (en anglais « phr ») signifie au sens de la présente demande de brevet, partie en poids pour cent parties d'élastomère, thermoplastiques et diéniques confondus. Au sens de la présente invention, les élastomères thermoplastiques
20 styréniques (TPS) font partie des élastomères.

[0028] 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).

25 [0029] Pour les besoins de la présente invention, il est précisé que dans la présente demande de brevet, on dénomme « couche thermoplastique » une couche élastomérique comprenant, en poids, une plus grande quantité d'élastomère(s) thermoplastique(s) que d'élastomère(s) diénique(s); et on dénomme « couche diénique » une couche élastomérique comprenant, en poids, une plus grande quantité d'élastomère(s) diénique(s)

que d'élastomère(s) thermoplastique(s). La couche étanche du stratifié selon l'invention, comportant majoritairement un TPS copolymère à blocs polystyrène et polyisobutylène, est bien une couche thermoplastique telle que définie ci-dessus.

5 [0030] Le stratifié selon l'invention présente une excellente adhésion entre les deux couches, dénommées pour le besoin de clarté de l'invention première et deuxième couches (ou respectivement, couche thermoplastique étanche et couche diénique). Ainsi, selon l'invention, la couche thermoplastique étanche telle que définie ci-dessus peut adhérer avec une couche diénique telle que définie ci-dessus, grâce à la présence d'une certaine quantité de TPS dans cette couche diénique.

10 [0031] Les détails de l'invention seront explicités ci-dessous, par la description dans un premier temps, des constituants communs éventuels des deux couches du stratifié de l'invention puis, dans un deuxième temps, par la description des éléments spécifiques de chacune des couches du stratifié de l'invention, et enfin par la description de l'adhésion entre les deux couches du stratifié selon l'invention.

15 [0032] Le stratifié étanche selon l'invention a pour caractéristique essentielle d'être pourvu d'au moins deux couches élastomériques dites « couche thermoplastique étanche » et « couche diénique » de formulations différentes, lesdites couches dudit stratifié comprenant au moins un élastomère thermoplastique styrénique (TPS) tel que défini ci-après, dont le copolymère à blocs polystyrène et polyisobutylène dans la couche étanche.
20 En plus de l'élastomère thermoplastique styrénique (TPS), la couche diénique comprend également un élastomère diénique, sa composition sera détaillée dans ce qui suit.

I- Composition de la couche étanche du stratifié de l'invention

I-1. Elastomère thermoplastique à blocs polystyrène et polyisobutylène

[0033] La première couche, étanche à l'air ou plus généralement tout gaz de gonflage, comprend plus de 50 pce d'un TPS copolymère à blocs polystyrène et polyisobutylène.

[0034] Par "copolymère à blocs polystyrène et polyisobutylène" doit être entendu dans la présente demande tout copolymère thermoplastique styrénique comportant au moins un bloc polystyrène (c'est-à-dire un ou plusieurs blocs polystyrène) et au moins un bloc polyisobutylène (c'est-à-dire un ou plusieurs blocs polyisobutylène), auxquels peuvent être
30 associés ou non d'autres blocs saturés ou non (par exemple polyéthylène et/ou

polypropylène) et/ou d'autres unités monomères. Les copolymères à blocs polystyrène et polyisobutylène comportant un bloc polystyrène, ils font partie de la famille plus large des élastomères thermoplastiques styréniques (TPS) telle que détaillée ci-dessous dans la partie décrivant la composition de la couche diénique du stratifié de l'invention.

5 [0035] On a constaté que la présence de ce copolymère à blocs polystyrène et polyisobutylène, notamment SIB ou SIBS, offre au stratifié d'excellentes propriétés d'étanchéité tout en réduisant de manière notable l'hystérèse comparativement à des couches conventionnelles à base de caoutchouc butyl.

[0036] Ce copolymère à blocs polystyrène et polyisobutylène est en particulier choisi dans
10 le groupe constitué par les copolymères dibloc styrène/ isobutylène (en abrégé "SIB"), les copolymères tribloc styrène/ isobutylène/ styrène (en abrégé "SIBS") et les mélanges de ces copolymères SIB et SIBS, par définition totalement saturés.

[0037] Des copolymères à blocs polystyrène et polyisobutylène tels que SIB ou SIBS sont connus et disponibles commercialement, vendus par exemple par la société KANEKA sous
15 la dénomination "SIBSTAR" (e.g. "Sibstar 103T", "Sibstar 102T", "Sibstar 073T" ou "Sibstar 072T" pour les SIBS ; "Sibstar 042D" pour les SIB). Ils ont par exemple été décrits, ainsi que leur synthèse, dans les documents brevet EP 731 112, US 4 946 899, US 5 260 383. Ils ont été développés tout d'abord pour des applications biomédicales puis décrits dans diverses applications propres aux élastomères TPS, aussi variées que matériel
20 médical, pièces pour automobile ou pour électroménager, gaines pour fils électriques, pièces d'étanchéité ou élastiques (voir par exemple EP 1 431 343, EP 1 561 783, EP 1 566 405, WO 2005/103146). L'application pneumatique est décrite dans les documents de brevet WO2 009/007064 et WO2010/063427.

[0038] La couche étanche aux gaz décrite ci-dessus pourrait éventuellement comporter
25 d'autres élastomères que le copolymère à blocs polystyrène et polyisobutylène, dans une quantité minoritaire (inférieure à 50 pce). De tels élastomères complémentaires pourraient être par exemple des élastomères diéniques tels que définis dans ce qui suit pour la couche diénique du stratifié de l'invention, par exemple, du caoutchouc naturel ou un polyisoprène synthétique, un caoutchouc butyl voire d'autres élastomères thermoplastiques styréniques saturés, dans la limite de la compatibilité de leurs microstructures. Dans un tel cas et de
30 préférence, le taux de copolymère à blocs polystyrène et polyisobutylène dans la première

composition étanche est compris dans un domaine allant de 70 à 100 pce, en particulier compris dans un domaine allant de 80 à 100 pce.

[0039] Toutefois, selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel, le copolymère à blocs polystyrène et polyisobutylène, en particulier SIB ou SIBS, est le seul élastomère thermoplastique, et plus généralement le seul élastomère présent dans la couche étanche aux gaz ; en conséquence, dans un tel cas, son taux est égal à 100 pce.

[0040] Le copolymère à blocs polystyrène et polyisobutylène ci-dessus décrit, en particulier SIB ou SIBS, est suffisant à lui seul pour que soit remplie, dans la première couche élastomère, la fonction d'étanchéité aux gaz vis-à-vis des objets pneumatiques dans lesquels ils sont utilisés.

I-2. Plastifiants

[0041] Les élastomères décrits précédemment sont suffisants à eux seuls pour que soit utilisable le stratifié multicouche selon l'invention, néanmoins un ou plusieurs plastifiants peuvent être utilisés dans la composition de la couche étanche du stratifié de l'invention.

[0042] A titre d'agent plastifiant, une huile d'extension (ou huile plastifiante) peut être utilisée, dont la fonction est de faciliter la mise en œuvre, particulièrement l'intégration dans un objet pneumatique par un abaissement du module et une augmentation du pouvoir tackifiant de la couche étanche aux gaz et donc du stratifié de l'invention.

[0043] Cette huile d'extension optionnelle est utilisée préférentiellement à un taux inférieur à 100 pce, soit pour moins de 100 parties en poids pour cent parties d'élastomère total (i.e., copolymère à blocs polystyrène et polyisobutylène ci-dessus plus élastomère complémentaire le cas échéant) présent dans la première couche étanche.

[0044] On peut utiliser toute huile d'extension, de préférence à caractère faiblement polaire, apte à étendre, plastifier des élastomères, notamment thermoplastiques.

[0045] A température ambiante (23°C), ces huiles, plus ou moins visqueuses, sont des liquides (c'est-à-dire, pour rappel, des substances ayant la capacité de prendre à terme la forme de leur contenant), par opposition notamment à des résines qui sont par nature solides.

[0046] 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 naphthéniques (à basse ou haute viscosité), les huiles aromatiques, les huiles minérales et les mélanges de ces huiles.

5 [0047] On utilise préférentiellement des huiles polybutènes, particulièrement des huiles polyisobutylènes (en abrégé "PIB") qui ont démontré le meilleur compromis de propriétés comparativement aux autres huiles testées, notamment à des huiles du type paraffiniques.

[0048] A titre d'exemples, des huiles polyisobutylène sont commercialisées notamment par la société UNIVAR sous la dénomination "Dynapak Poly" (e.g. "Dynapak Poly 190"), par
10 BASF sous les dénominations "Glissopal" (e.g. "Glissopal 1000") ou "Oppanol" (e.g. "Oppanol B12"), par INEOS Oligomer sous la dénomination "Indopol H1200". Des huiles paraffiniques sont commercialisées par exemple par Exxon sous la dénomination "Telura 618" ou par Repsol sous la dénomination "Extensol 51".

[0049] La masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) de l'huile d'extension est
15 préférentiellement comprise entre 200 et 25 000 g/mol, plus préférentiellement encore comprise entre 300 et 10 000 g/mol. Pour des masses Mn trop basses, il existe un risque de migration de l'huile à l'extérieur de la composition, tandis que des masses trop élevées peuvent entraîner une rigidification excessive de cette composition. Une masse Mn comprise entre 350 et 4 000 g/mol, en particulier entre 400 et 3 000 g/mol, s'est avérée
20 constituer un excellent compromis pour les applications visées, en particulier pour une utilisation dans un bandage pneumatique.

[0050] La masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) de l'huile d'extension est déterminée par SEC, l'échantillon étant préalablement solubilisé dans du tétrahydrofurane à une concentration d'environ 1 g/l ; puis la solution est filtrée sur filtre de porosité 0,45µm
25 avant injection. L'appareillage est la chaîne chromatographique "WATERS alliance". Le solvant d'élution est le tétrahydrofurane, le débit de 1 ml/min, la température du système de 35°C et la durée d'analyse de 30 min. On utilise un jeu de deux colonnes "WATERS" de dénomination "STYRAGEL HT6E". Le volume injecté de la solution de l'échantillon de polymère est de 100 µl. Le détecteur est un réfractomètre différentiel "WATERS 2410"
30 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.

[0051] L'homme du métier saura, à la lumière de la description et des exemples de réalisation qui suivent, ajuster la quantité d'huile d'extension en fonction des conditions particulières d'usage de la couche thermoplastique étanche aux gaz, notamment de l'objet pneumatique dans lequel elle est destinée à être utilisée.

[0052] Si une huile d'extension est utilisée, on préfère que son taux d'extension soit supérieur à 5 pce, en particulier compris entre 5 et 100 pce. En dessous du minimum indiqué, la couche étanche aux gaz et donc le stratifié multicouche risquent de présenter une rigidité trop forte pour certaines applications tandis qu'au-delà du maximum préconisé, on s'expose à un risque de cohésion insuffisante du stratifié et de perte d'étanchéité pouvant être néfaste selon l'application considérée.

[0053] Pour ces raisons, en particulier pour une utilisation du stratifié dans un bandage pneumatique, on préfère que le taux d'huile d'extension soit supérieur à 10 pce, notamment compris entre 10 et 90 pce, plus préférentiellement encore qu'il soit supérieur à 20 pce, notamment compris entre 20 et 80 pce.

[0054] Egalement à titre d'agent plastifiant, une résine peut être utilisée dans la composition de la couche étanche du stratifié de l'invention.

[0055] La dénomination "résine" est réservée dans la présente demande, par définition connue de l'homme du métier, à un composé qui est solide à température ambiante (23°C), par opposition à un composé plastifiant liquide tel qu'une huile.

[0056] Les résines hydrocarbonées sont des polymères bien connus de l'homme du métier, essentiellement à base de carbone et hydrogène, utilisables en particulier comme agents plastifiants dans des matrices polymériques. Elles ont été décrites par exemple dans l'ouvrage intitulé "Hydrocarbon Resins" de R. Mildenberg, M. Zander et G. Collin (New York, VCH, 1997, ISBN 3-527-28617-9) dont le chapitre 5 est consacré à leurs applications, notamment en caoutchouterie pneumatique (5.5. "Rubber Tires and Mechanical Goods"). Elles peuvent être aliphatiques, cycloaliphatiques, aromatiques, aromatiques hydrogénées, du type aliphatique/aromatique c'est-à-dire à base de monomères aliphatiques et/ou aromatiques. Elles peuvent être naturelles ou synthétiques, à

base ou non de pétrole (si tel est le cas, connues aussi sous le nom de résines de pétrole). Elles sont par définition miscibles (i.e., compatibles) aux taux utilisés avec les compositions de polymères auxquelles elles sont destinées, de manière à agir comme de véritables agents diluants. Leur Tg est de préférence supérieure à 0°C, notamment
5 supérieure à 20°C (le plus souvent comprise entre 30°C et 120°C).

[0057] De manière connue, ces résines hydrocarbonées peuvent être qualifiées aussi de résines thermoplastiques en ce sens qu'elles se ramollissent par chauffage et peuvent ainsi être moulées. Elles peuvent se définir également par un point ou température de ramollissement (en anglais, "softening point"), température à laquelle le produit, par
10 exemple sous forme de poudre, s'agglutine. La température de ramollissement d'une résine hydrocarbonée est généralement supérieure d'environ 50 à 60°C à sa valeur de Tg.

[0058] Lorsqu'elle est présente dans la composition, ladite résine est préférentiellement utilisée à un taux pondéral allant de 5 à 150 pce. En dessous de 5 pce, l'amélioration d'étanchéité est peu remarquable, alors qu'au-delà de 150 pce, on s'expose à une rigidité
15 trop importante. Pour ces raisons, le taux de résine est préférentiellement de 10 à 100 pce et de manière très préférentielle de 15 à 70 pce. De façon encore plus préférentielle, le taux pondéral de résine hydrocarbonée est de 25 à 70 pce.

[0059] Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, la résine hydrocarbonée optionnelle présente au moins une quelconque, plus préférentiellement l'ensemble des
20 caractéristiques suivantes :

- une Tg supérieure à 10°C, et plus préférentiellement supérieure à 30°C ;
- un point de ramollissement supérieur à 50°C, préférentiellement supérieur à 80°C (en particulier compris entre 80°C et 160°C) ;
- une masse molaire moyenne en nombre (Mn) comprise entre 200 et 3000 g/mol ;
- 25 • un indice de polymolécularité (Ip) inférieur ou égal à 4 (rappel : $I_p = M_w/M_n$ avec M_w masse molaire moyenne en poids).

[0060] Plus préférentiellement, cette résine hydrocarbonée optionnelle présente au moins une quelconque, plus préférentiellement l'ensemble des caractéristiques suivantes :

- une Tg comprise entre 30°C et 120°C (notamment entre 35°C et 105°C) ;

- un point de ramollissement supérieur à 90°C, en particulier compris entre 110°C et 150°C ;
- une masse moyenne Mn comprise entre 400 et 1500 g/mol ;
- un indice de polymolécularité Ip inférieur à 3 et en particulier inférieur à 2.

5 [0061] Le point de ramollissement est mesuré selon la norme ISO 4625 (méthode "Ring and Ball"). La Tg est mesurée selon la norme ASTM D3418 (1999). La macrostructure (Mw, Mn et Ip) de la résine hydrocarbonée est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) : solvant tétrahydrofurane ; température 35°C ; concentration 1 g/l ; débit 1 ml/min ; solution filtrée sur filtre de porosité 0,45 µm avant injection ; étalonnage de
10 Moore avec des étalons de polystyrène ; jeu de 3 colonnes "WATERS" en série ("STYRAGEL" HR4E, HR1 et HR0.5) ; détection par réfractomètre différentiel ("WATERS 2410") et son logiciel d'exploitation associé ("WATERS EMPOWER").

[0062] A titres d'exemples de telles résines hydrocarbonées, on peut citer celles choisies dans le groupe constitué par les résines d'homopolymère ou copolymère de
15 cyclopentadiène (en abrégé CPD) ou dicyclopentadiène (en abrégé DCPD), les résines d'homopolymère ou copolymère terpène, les résines d'homopolymère ou copolymère terpène phénol, les résines d'homopolymère ou copolymère de coupe C5, les résines d'homopolymère ou copolymère de coupe C9, les résines d'homopolymère ou copolymère d'alpha-méthyl-styrène et les mélanges de ces résines. Parmi les résines de copolymères ci-
20 dessus, on peut citer plus particulièrement celles choisies dans le groupe constitué par les résines de copolymère (D)CPD/ vinylaromatique, les résines de copolymère (D)CPD/ terpène, les résines de copolymère (D)CPD/ coupe C5, les résines de copolymère (D)CPD/ coupe C5, les résines de copolymère (D)CPD/ coupe C9, les résines de copolymère terpène/ vinylaromatique, les résines de copolymère terpène/ phénol, les
25 résines de copolymère coupe C5/ vinylaromatique, et les mélanges de ces résines.

[0063] Le terme "terpène" regroupe ici de manière connue les monomères alpha-pinène, bêta-pinène et limonène ; préférentiellement est utilisé un monomère limonène, composé se présentant de manière connue sous la forme de trois isomères possibles : le L-limonène (énantiomère lévogyre), le D-limonène (énantiomère dextrogyre), ou bien le dipentène,
30 racémique des énantiomères dextrogyre et lévogyre. A titre de monomère vinylaromatique

conviennent par exemple le styrène, l'alpha-méthylstyrène, l'ortho-méthylstyrène, le méta-méthylstyrène, le para-méthylstyrène, le vinyle-toluène, le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, les hydroxystyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphthalène, tout monomère vinylaromatique issu d'une coupe C9
5 (ou plus généralement d'une coupe C8 à C10).

[0064] Plus particulièrement, on peut citer les résines choisies dans le groupe constitué par les résines d'homopolymère (D)CPD, les résines de copolymère (D)CPD/ styrène, les résines de polylimonène, les résines de copolymère limonène/ styrène, les résines de copolymère limonène/ D(CPD), les résines de copolymère coupe C5/ styrène, les résines
10 de copolymère coupe C5/ coupe C9, et les mélanges de ces résines.

[0065] Toutes les résines ci-dessus sont bien connues de l'homme du métier et disponibles commercialement, par exemple vendues par la société DRT sous la dénomination "Dercolyte" pour ce qui concerne les résines polylimonène, par la société Neville Chemical Company sous dénomination "Super Nevtac", par Kolon sous dénomination "Hikorez" ou
15 par la société Exxon Mobil sous dénomination "Escorez" pour ce qui concerne les résines coupe C5/ styrène ou résines coupe C5/ coupe C9, par la société Struktol sous dénomination "40 MS" ou "40 NS" (mélanges de résines aromatiques et/ou aliphatiques) ou encore par la société Eastman, sous la dénomination "Eastotac", telles que "Eastotac H-142W" pour ce qui concerne les résines d'hydrocarbure aliphatique hydrogénées.

20 I-3. Charges lamellaires

[0066] Les élastomères décrits précédemment sont suffisants à eux seuls pour que soit utilisable le stratifié multicouche selon l'invention, néanmoins une charge lamellaire peut être utilisée dans la composition de la couche étanche du stratifié de l'invention.

[0067] L'utilisation préférentielle de charge lamellaire, permet avantageusement d'abaisser
25 le coefficient de perméabilité (donc d'augmenter l'étanchéité) de la composition élastomère, sans augmenter de façon excessive son module, ce qui permet de conserver la facilité d'intégration de la couche étanche dans l'objet pneumatique.

[0068] Les charges dites lamellaires (en anglais "*platy fillers*") sont bien connues de l'homme du métier. Elles ont été utilisées notamment dans des bandages pneumatiques
30 pour réduire la perméabilité des couches étanches aux gaz conventionnelles à base de

caoutchouc butyl. Dans ces couches à base de butyl, elles sont généralement utilisées à des taux relativement faibles, n'excédant pas le plus souvent 10 à 15 pce (voir par exemple les documents brevet US 2004/0194863, WO 2006/047509).

[0069] Elles se présentent généralement sous forme de plaques, plaquettes, feuilles ou
5 feuillets empilés, avec une anisométrie plus ou moins marquée. Leur rapport de forme ($F = L/E$) est généralement supérieur à 3, plus souvent supérieur à 5 ou à 10, L représentant la longueur (ou plus grande dimension) et E l'épaisseur moyenne de ces charges lamellaires, ces moyennes étant calculées en nombre. Des rapports de forme atteignant plusieurs
10 dizaines voire centaines sont fréquents. Leur longueur moyenne est de préférence supérieure à 1 μm (c'est-à-dire qu'il s'agit alors de charges lamellaires dites micrométriques), typiquement comprise entre quelques μm (par exemple 5 μm) et quelques centaines de μm (par exemple 500 voire 800 μm).

[0070] Préférentiellement, les charges lamellaires utilisées conformément à l'invention sont choisies dans le groupe constitué par les graphites, les phyllosilicates et les mélanges de
15 telles charges. Parmi les phyllosilicates, on citera notamment les argiles, talcs, micas, kaolins, ces phyllosilicates pouvant être modifiés ou non par exemple par un traitement de surface ; à titre d'exemples de tels phyllosilicates modifiés, on peut citer notamment des micas recouverts d'oxyde de titane, des argiles modifiées par des tensioactifs ("*organo clays*").

[0071] On utilise préférentiellement des charges lamellaires à faible énergie de surface, c'est-à-dire relativement apolaires, telles que celles choisies dans le groupe constitué par les graphites, les talcs, les micas et les mélanges de telles charges, ces dernières pouvant être modifiées ou non, plus préférentiellement encore dans le groupe constitué par les
20 graphites, les talcs et les mélanges de telles charges. Parmi les graphites peuvent être cités notamment les graphites naturels, les graphites expansés ou les graphites synthétiques.

[0072] Comme exemples de micas, on peut citer les micas commercialisés par la société CMMP (Mica-MU®, Mica-Soft®, Briomica® par exemple), les vermiculites (notamment la vermiculite Shawatec® commercialisée par CMMP ou la vermiculite Microlite® commercialisée par W.R.Grace), les micas modifiés ou traités (par exemple, la gamme
30 Iriodin® commercialisée par Merck). Comme exemples de graphites, on peut citer les

graphites commercialisés par la société Timcal (gamme Timrex®). Comme exemple de talcs, on peut citer les talcs commercialisés par la société Luzenac.

[0073] Les charges lamellaires décrites ci-dessus sont préférentiellement utilisées à un taux volumique compris préférentiellement entre 0% et 50%, plus préférentiellement entre 1% et 50%, encore plus préférentiellement entre 5 et 50%.

[0074] Selon un mode de réalisation particulier, le taux de charge lamellaire dans la composition est, de préférence au moins égal à 10% en volume de composition élastomère. Un tel taux volumique correspond typiquement, compte tenu de la densité moyenne des charges lamellaires utilisées (typiquement entre 2,0 et 3,0) et de celle des élastomères TPS utilisés, à un taux pondéral supérieur à 20 pce, de préférence au moins égal à 40 pce.

[0075] Pour augmenter encore l'étanchéité de la couche d'élastomère TPS, on peut utiliser un taux de charge lamellaire encore supérieur, au moins égal à 15% voire 20% en volume, ce qui correspond typiquement à des taux pondéraux au moins égaux à 50 pce voire 80 pce. Des taux pondéraux supérieurs à 100 pce sont même avantageusement possibles.

[0076] Le taux de charge lamellaire est toutefois préférentiellement inférieur à 50% en volume (typiquement inférieur à 500 pce), limite supérieure à partir de laquelle on peut être exposé à des problèmes d'augmentation du module, de fragilisation de la composition, difficultés de dispersion de la charge et de mise en œuvre, sans parler d'une pénalisation possible de l'hystérèse.

[0077] L'introduction des charges lamellaires dans la composition thermoplastique élastomère peut être réalisée selon divers procédés connus, par exemple par mélangeage en solution, par mélangeage en masse dans un mélangeur interne, ou encore par mélangeage par extrusion.

I-4. Additifs divers

[0078] La couche ou composition étanche à l'air décrite précédemment peut comporter par ailleurs les divers additifs usuellement présents dans les couches étanches à l'air 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 autres que les charges lamellaires précédemment décrites, des agents colorants avantageusement utilisables pour la coloration de la composition, 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 de l'objet pneumatique.

[0079] De manière préférentielle, la couche thermoplastique étanche du stratifié multicouche ne contient pas tous ces additifs en même temps et de préférentiellement dans certains cas, le stratifié multicouche ne contient aucun de ces agents.

[0080] Egalement et à titre optionnel, la composition des couches du stratifié multicouche de l'invention peut contenir un système de réticulation connu de l'homme du métier. Préférentiellement, la composition ne contient pas de système de réticulation.

[0081] Outre les élastomères précédemment décrits, les compositions du stratifié multicouche peuvent aussi comporter, toujours selon une fraction pondérale minoritaire par rapport à l'élastomère blocs, un ou plusieurs polymères thermoplastiques (non élastomériques), tels que ceux à base de polyéther.

II- Composition de la couche diénique du stratifié de l'invention

II-1. Elastomère thermoplastique styrénique (TPS)

[0082] La deuxième couche, diénique, comprend un TPS, toujours selon une fraction minoritaire de ses élastomères.

[0083] Les élastomères thermoplastiques styréniques (en abrégé "TPS") font partie, de manière connue, de la famille des élastomères thermoplastiques (en abrégé "TPE"). De structure intermédiaire entre polymères thermoplastiques et élastomères, ils sont constitués de séquences rigides polystyrène reliées par des séquences souples élastomère, par exemple polybutadiène, polyisoprène, poly(éthylène/butylène), ou encore polyisobutylène. Ce sont souvent des élastomères triblocs avec deux segments rigides reliés par un segment souple. Les segments rigides et souples peuvent être disposés linéairement, en étoile ou branchés. Typiquement, chacun de ces segments ou blocs contient au minimum plus de 5, généralement plus de 10 unités de base (par exemple unités styrène et unités isoprène pour un copolymère blocs styrène/ isoprène/ styrène).

[0084] Par styrène, doit être entendu dans la présente description tout monomère à base de styrène, non substitué comme substitué ; parmi les styrènes substitués peuvent être cités par exemple les méthylstyrènes (par exemple α -méthylstyrène, β -méthylstyrène, p -

méthylstyrène, *tert*-butylstyrène), les chlorostyrènes (par exemple monochlorostyrène, dichlorostyrène), les bromostyrènes.

[0085] La masse moléculaire moyenne en nombre (notée M_n) de l'élastomère TPS est préférentiellement comprise entre 30 000 et 500 000 g/mol, plus préférentiellement
5 comprise entre 40 000 et 400 000 g/mol. En dessous des minima indiqués, la cohésion entre les chaînes de l'élastomère, notamment en raison de l'éventuelle dilution de ce dernier par 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
10 masse M_n trop élevée peut être pénalisante pour la souplesse de la couche étanche aux gaz. Ainsi, on a constaté qu'une valeur comprise dans un domaine de 50 000 à 300 000 g/mol était particulièrement bien adaptée, notamment à une utilisation de la composition dans un bandage pneumatique.

[0086] La masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) de l'élastomère TPS est
15 déterminée de manière connue, par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). L'échantillon est préalablement solubilisé dans du tétrahydrofurane à une concentration d'environ 1 g/l ; puis la solution est filtrée sur filtre de porosité 0,45 μm avant injection. L'appareillage utilisé est une chaîne chromatographique "WATERS alliance". Le solvant d'élution est le tétrahydrofurane, le débit de 0,7 ml/min, la température du système de
20 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".
25 Les masses molaires moyennes calculées sont relatives à une courbe d'étalonnage réalisée avec des étalons de polystyrène.

[0087] L'indice de polydispersité I_p (rappel : $I_p = M_w/M_n$ avec M_w masse moléculaire moyenne en poids) de l'élastomère TPS est de préférence inférieur à 3 ; plus préférentiellement I_p est inférieur à 2.

30 [0088] 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 étanche peut être affectée. Pour ces raisons, le taux de styrène est plus préférentiellement compris entre 10% et 40%, en particulier entre 15 et 35%.

5 [0089] 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 généralement 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.

10 [0090] Pour les blocs élastomères à chaîne carbonée, si la partie élastomère du TPE ne comporte pas d'insaturation éthylénique, on parlera d'un bloc élastomère saturé. Si le bloc élastomère du TPE comporte des insaturations éthyléniques (c'est-à-dire des doubles liaisons carbone - carbone), on parlera alors d'un bloc élastomère insaturé ou diénique.

[0091] Un bloc élastomère saturé est constitué d'une séquence de polymère obtenu par la
15 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 blocs polyisobutylène, polybutylène, polyéthylène, polypropylène ou encore tels que les copolymères statistiques éthylène - propylène ou éthylène - butylène. Ces blocs
20 élastomères saturés peuvent aussi être obtenus par hydrogénation de blocs élastomères insaturés. Il peut aussi s'agir de blocs aliphatiques issus de la famille des polyéthers, des polyesters, ou des polycarbonates.

[0092] Dans le cas des blocs élastomères saturés, ce bloc élastomère du TPE est de
préférence composé majoritairement d'unités éthyléniques. Par majoritairement, on entend
25 un taux pondéral en monomère éthylénique le plus élevé par rapport au poids total du bloc élastomère, et de préférence un taux pondéral de plus de 50%, plus préférentiellement de plus de 75% et encore plus préférentiellement de plus de 85%.

[0093] Des diènes conjugués en C₄ - C₁₄ peuvent être copolymérisés avec les monomères
éthyléniques. Il s'agit dans ce cas de copolymères statistiques. De préférence, ces diènes
30 conjugués sont choisis parmi l'isoprène, le butadiène, le 1-méthylbutadiène, le 2-

méthylbutadiène, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,4-diméthyl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2-méthyl-1,3-pentadiène, le 3-méthyl-1,3-pentadiène, le 4-méthyl-1,3-pentadiène, le 2,3-diméthyl-1,3-pentadiène, le 1,3-hexadiène, le 2-méthyl-1,3-hexadiène, le 3-méthyl-1,3-hexadiène, le 4-méthyl-1,3-hexadiène, le 5-méthyl-1,3-hexadiène, le 2,3-
5 diméthyl-1,3-hexadiène, le 2,4-diméthyl-1,3-hexadiène, le 2,5-diméthyl-1,3-hexadiène, le 2-neopentylbutadiène, le 1,3-cyclopentadiène, le 1,3-cyclohexadiène, 1-vinyl-1,3-cyclohexadiène ou leur mélange. Plus préférentiellement le diène conjugué est choisi parmi le butadiène ou l'isoprène ou un mélange contenant du butadiène et de l'isoprène.

[0094] Dans le cas des blocs élastomères insaturés, ce bloc élastomère du TPE est de
10 préférence composé majoritairement d'une partie élastomère diénique. Par majoritairement, on entend un taux pondéral en monomère diénique le plus élevé par rapport au poids total du bloc élastomère, et de préférence un taux pondéral de plus de 50%, plus préférentiellement de plus de 75% et encore plus préférentiellement de plus de 85%. Alternativement, l'insaturation du bloc élastomère insaturé peut provenir d'un
15 monomère comportant une double liaison et une insaturation de type cyclique, c'est le cas par exemple dans le polynorbornène.

[0095] Préférentiellement, des diènes conjugués en $C_4 - C_{14}$ peuvent être polymérisés ou copolymérisés pour constituer un bloc élastomère diénique. De préférence, ces diènes conjugués sont choisis parmi l'isoprène, le butadiène, le pipérylène, le 1-méthylbutadiène,
20 le 2-méthylbutadiène, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,4-diméthyl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2-méthyl-1,3-pentadiène, le 3-méthyl-1,3-pentadiène, le 4-méthyl-1,3-pentadiène, le 2,3-diméthyl-1,3-pentadiène, le 2,5-diméthyl-1,3-pentadiène, le 2-méthyl-1,4-pentadiène, le 1,3-hexadiène, le 2-méthyl-1,3-hexadiène, le 2-méthyl-1,5-hexadiène, le 3-méthyl-1,3-hexadiène, le 4-méthyl-1,3-hexadiène, le 5-méthyl-1,3-hexadiène, le 2,5-
25 diméthyl-1,3-hexadiène, le 2,5-diméthyl-2,4-hexadiène, le 2-néopentyl-1,3-butadiène, le 1,3-cyclopentadiène, le méthylcyclopentadiène, le 2-méthyl-1,6-heptadiène, le 1,3-cyclohexadiène, 1-vinyl-1,3-cyclohexadiène ou leur mélange. Plus préférentiellement le diène conjugué est l'isoprène ou le butadiène ou un mélange contenant de l'isoprène et/ou du butadiène.

[0096] Selon une variante, les monomères polymérisés pour former la partie élastomère du
30 TPE peuvent être copolymérisés, de manière statistique, avec au moins un autre monomère

de manière à former un bloc élastomère. Selon cette variante, la fraction molaire en monomère polymérisé autre qu'un monomère éthylénique, par rapport au nombre total de motifs du bloc élastomère, doit être telle que ce bloc garde ses propriétés d'élastomère. Avantageusement la fraction molaire de cet autre co-monomère peut aller de 0 à 50%, plus
5 préférentiellement de 0 à 45% et encore plus préférentiellement de 0 à 40%.

[0097] A titre d'illustration, cet autre monomère susceptible de copolymériser avec le monomère premier peut être choisi parmi les monomères éthyléniques tels que définis précédemment (par exemple l'éthylène), les monomères diènes, plus particulièrement, les monomères diènes conjugués ayant 4 à 14 atomes de carbone tels que définis
10 précédemment (par exemple le butadiène), les monomères de type vinylaromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone tels que définis ci-après ou encore, il peut s'agir d'un monomère tel que l'acétate de vinyle).

[0098] Lorsque le co-monomère est de type vinylaromatique, il représente avantageusement une fraction en motifs sur le nombre total de motifs du bloc
15 thermoplastique de 0 à 50%, préférentiellement allant de 0 à 45% et encore plus préférentiellement allant de 0 à 40%. A titre de composés vinylaromatiques conviennent notamment les monomères styréniques cités plus haut, à savoir les méthylstyrènes, le paratertio-butylstyrène, les chlorostyrènes, les bromostyrènes, les fluorostyrènes ou encore le para-hydroxy-styrène. De préférence, le co-monomère de type vinylaromatique est le
20 styrène.

[0099] 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
25 compatible avec l'utilisation en stratifié multicouche de pneumatique.

[00100] Le bloc élastomère peut également être un bloc comprenant plusieurs types de monomères éthyléniques, diéniques ou styréniques tels que définis ci-dessus.

[00101] Le bloc élastomère peut également être constitué de plusieurs blocs élastomères tels que définis ci-dessus.

[00102] L'élastomère TPS peut être choisi notamment dans le groupe constitué par les copolymères blocs 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), styrène/ butadiène (SB), styrène/ isoprène (SI), styrène/ butadiène/ isoprène (SBI), styrène/ butadiène/ styrène (SBS), styrène/ isoprène/ styrène (SIS), styrène/ butadiène/ isoprène/ styrène (SBIS), styrène/ butadiène/ butylène (SBB), styrène/ butadiène/ butylène/ styrène (SBBS) et les mélanges de ces copolymères.

10 [00103] De préférence, l'élastomère TPS est un copolymère à blocs polystyrène et polyisobutylène. Par une telle définition doit être entendu tout copolymère thermoplastique comportant au moins un bloc polystyrène (c'est-à-dire un ou plusieurs blocs polystyrène) et au moins un bloc polyisobutylène (c'est-à-dire un ou plusieurs blocs polyisobutylène), auxquels peuvent être associés ou non d'autres blocs (par exemple polyéthylène et/ou polypropylène) et/ou d'autres unités monomères (par exemple des unités insaturées telles que diéniques).

[00104] Plus préférentiellement encore, un tel copolymère blocs est un copolymère tribloc styrène/ isobutylène/ styrène (en abrégé "SIBS"). Par élastomère ou copolymère SIBS on entend dans la présente demande, par définition, tout élastomère tribloc styrène/ isobutylène/ styrène dans lequel le bloc central polyisobutylène peut être interrompu ou non par une ou plusieurs unités insaturées, en particulier une ou plusieurs unités diéniques telles qu'isopréniques, éventuellement halogénées.

[00105] Les élastomères TPS sont disponibles commercialement, vendus par exemple en ce qui concerne les SIBS par la société KANEKA sous la dénomination "SIBSTAR" (e.g. "Sibstar 102T", "Sibstar 103T" ou "Sibstar 073T").

[00106] Le taux de TPS dans la deuxième couche (c'est-à-dire le taux total s'il y a plusieurs copolymères à blocs polystyrène), est compris dans un domaine allant de 5 à moins de 50 pce, en particulier compris dans un domaine allant de 5 à 45 pce et plus particulièrement dans un domaine allant de 10 à 40 pce. En dessous du taux minimum de TPS, l'effet adhésif n'est pas suffisant tandis qu'au-delà du maximum préconisé, les propriétés de la couche diénique sont trop altérées par la forte présence de TPS.

II-2 Elastomère Diénique

[00107] La composition de la couche diénique comprend plus d'élastomère(s) diénique(s) que d'élastomère(s) thermoplastique(s).

[00108] Ainsi, la composition de la couche diénique comporte au moins un (c'est-à-dire un ou plusieurs) élastomère diénique, pouvant être utilisé seul, ou en coupage avec au moins un (c'est-à-dire un ou plusieurs) autre élastomère (ou caoutchouc) diénique.

[00109] Par élastomère ou caoutchouc « diénique », doit être compris de manière connue un (on entend un ou plusieurs) élastomère issu au moins en partie (i.e. un homopolymère ou un copolymère) de monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone - carbone, conjuguées ou non).

[00110] Ces élastomères diéniques peuvent être classés dans deux catégories : "essentiellement insaturés" ou "essentiellement saturés".

[00111] On entend en général par "essentiellement insaturé", un élastomère diénique issu au moins en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 15% (% en mole). Dans la catégorie des élastomères diéniques "essentiellement insaturés", on entend en particulier par élastomère diénique "fortement insaturé" un élastomère diénique ayant un taux de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50%.

[00112] C'est ainsi que des élastomères diéniques tels que certains caoutchoucs butyl ou les copolymères de diènes et d'alpha oléfines type EPDM peuvent être qualifiés d'élastomères diéniques "essentiellement saturés" (taux de motifs d'origine diénique faible ou très faible, toujours inférieur à 15%).

[00113] Ces définitions étant données, on entend plus particulièrement par élastomère diénique, quelle que soit la catégorie ci-dessus, susceptible d'être utilisé dans les compositions conformes à l'invention:

(a) - tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone;

(b) - tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinyle aromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone;

(c) - un copolymère ternaire obtenu par copolymérisation d'éthylène, d'une α -oléfine
5 ayant 3 à 6 atomes de carbone avec un monomère diène non conjugué ayant de 6 à 12 atomes de carbone, comme par exemple les élastomères obtenus à partir d'éthylène, de propylène avec un monomère diène non conjugué du type précité tel que notamment l'hexadiène-1,4, l'éthylidène norbornène, le dicyclopentadiène;

(d) - un copolymère d'isobutène et d'isoprène (caoutchouc diénique butyl), ainsi que les
10 versions halogénées, en particulier chlorées ou bromées, de ce type de copolymère.

[00114] Tout type d'élastomère diénique peut être utilisé dans l'invention. Lorsque la composition contient un système de vulcanisation, on utilise de préférence, des élastomères essentiellement insaturés, en particulier des types (a) et (b) ci-dessus, pour la fabrication du stratifié multicouche selon la présente invention.

[00115] A titre de diènes conjugués conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alkyle en C₁-C₅)-1,3-butadiènes tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, un aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène. A titre de composés vinylaromatiques conviennent par exemple le
15 styène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène.

[00116] Les copolymères peuvent contenir entre 99% et 20% en poids d'unités diéniques et entre 1% et 80% en poids d'unités vinylaromatiques. Les élastomères peuvent
25 avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et des quantités d'agent modifiant et/ou randomisant employées. Les élastomères peuvent par exemple être préparés en dispersion ou en solution ; ils peuvent être couplés et/ou étoilés ou encore fonctionnalisés avec un agent de couplage et/ou d'étoilage ou de fonctionnalisation. Pour
30 un couplage à du noir de carbone, on peut citer par exemple des groupes fonctionnels

comprenant une liaison C-Sn ou des groupes fonctionnels aminés tels que benzophénone par exemple ; pour un couplage à une charge inorganique renforçante telle que silice, on peut citer par exemple des groupes fonctionnels silanol ou polysiloxane ayant une extrémité silanol (tels que décrits par exemple dans FR 2 740 778 ou US 6 013 718), des
5 groupes alkoxy silane (tels que décrits par exemple dans FR 2 765 882 ou US 5 977 238), des groupes carboxyliques (tels que décrits par exemple dans WO 01/92402 ou US 6 815 473, WO 2004/096865 ou US 2006/0089445) ou encore des groupes polyéthers (tels que décrits par exemple dans EP 1 127 909 ou US 6 503 973). Comme autres exemples d'élastomères fonctionnalisés, on peut citer également des élastomères (tels que SBR, BR,
10 NR ou IR) du type époxydés.

[00117] Le taux d'élastomère diénique (c'est-à-dire le taux total s'il y en a plusieurs) dans cette deuxième couche est compris entre 50 et 95 pce. Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le taux d'élastomère diénique (c'est-à-dire le taux total s'il y en a plusieurs) est préférentiellement compris dans un domaine allant de 55 à 95 pce et plus
15 préférentiellement de 60 à 90 pce.

I-3. Charges nanométriques (ou renforçantes)

[00118] Les élastomères décrits précédemment sont suffisants à eux seuls pour que soit utilisable le stratifié multicouche selon l'invention, néanmoins une charge renforçante peut être utilisée dans la composition de la couche diénique du stratifié de l'invention.

20 **[00119]** Lorsqu'une charge renforçante est utilisée, on peut utiliser tout type de charge habituellement utilisée pour la fabrication de pneumatiques, par exemple une charge organique telle que du noir de carbone, une charge inorganique telle que de la silice, ou encore un coupage de ces deux types de charge, notamment un coupage de noir de carbone et de silice.

25 **[00120]** Lorsqu'une charge renforçante inorganique est utilisée, on peut par exemple utiliser de manière connue un agent de couplage (ou agent de liaison) au moins bifonctionnel destiné à assurer une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge inorganique (surface de ses particules) et l'élastomère, en particulier des organosilanes ou des polyorganosiloxanes bifonctionnels.

I-4. Additifs divers

[00121] La couche diénique du stratifié multicouche de l'invention peut comporter par ailleurs les divers additifs usuellement présents dans les couches élastomériques de pneumatique connues de l'homme du métier. On choisira par exemple un ou plusieurs
5 additifs choisis parmi les agents de protection tels que antioxydants ou antiozonants, anti-UV, les divers agents de mise en œuvre ou autres stabilisants, ou encore les promoteurs aptes à favoriser l'adhésion au reste de la structure du pneumatique. Egalement et à titre préférentiel, la composition de la couche diénique contient un système de réticulation connu de l'homme du métier.

10 [00122] Optionnellement également, la composition des couches du stratifié multicouche de l'invention peut contenir un agent plastifiant, tel qu'une huile d'extension (ou huile plastifiante) ou une résine plastifiante dont la fonction est de faciliter la mise en œuvre de le stratifié multicouche, particulièrement son intégration au pneumatique par un abaissement du module et une augmentation du pouvoir tackifiant.

15 III- Préparation du stratifié multicouche

[00123] Comme indiqué précédemment, le stratifié multicouches de l'invention a donc pour caractéristique essentielle de comporter au moins deux couches adjacentes d'élastomère :

- 20 ○ une première couche, constituée d'une composition à base d'au moins un élastomère thermoplastique à blocs polystyrène et polyisobutylène, le taux d'élastomère thermoplastique à blocs polystyrène et polyisobutylène étant compris dans un domaine allant de plus de 50 à 100 pce (parties en poids pour 100 parties en poids d'élastomère) ;
- 25 ○ une deuxième couche, constituée d'une composition à base d'au moins un élastomère diénique, le taux d'élastomère diénique étant compris dans un domaine allant de plus de 50 à 95 pce, et d'au moins un élastomère thermoplastique styrénique (TPS), le taux d'élastomère thermoplastique styrénique étant compris dans un domaine allant de 5 à moins de 50 pce.

[00124] Le stratifié multicouche de l'invention est préparé selon les méthodes
30 connues de l'homme de l'art, en préparant séparément les deux couches du stratifié, puis

en associant la couche thermoplastique à la couche diénique, avant ou après la cuisson de cette dernière. L'association de la couche thermoplastique à la couche diénique peut se faire sous l'action de chaleur et éventuellement de pression

III-1. Première couche ou couche thermoplastique étanche

5 [00125] La couche thermoplastique étanche du stratifié multicouche de l'invention est préparée de façon classique, par exemple, par incorporation des différents composants dans une extrudeuse bi-vis, de façon à réaliser la fusion de la matrice et une incorporation de tous les ingrédients, puis utilisation d'une filière plate permettant de réaliser la couche thermoplastique. Plus généralement, la mise en forme de la couche thermoplastique
10 étanche peut être faite par toute méthode connue de l'homme du métier : extrusion, calandrage, extrusion soufflage, injection, cast film.

[00126] De préférence, la couche thermoplastique précédemment décrite a une épaisseur supérieure à 0,05 mm, plus préférentiellement comprise entre 0,1 et 10 mm (par exemple de 0,2 à 2 mm).

15 [00127] On comprendra aisément que, selon les domaines d'application spécifiques, les dimensions et les pressions en jeu, le mode de mise en œuvre de l'invention peut varier, la première couche étanche à l'air comportant en fait plusieurs gammes préférentielles d'épaisseur. Ainsi, par exemple, pour des bandages pneumatiques de type tourisme, elles peuvent avoir une épaisseur d'au moins 0,3 mm, préférentiellement comprise entre 0,5 et 2
20 mm. Selon un autre exemple, pour des bandages pneumatiques de véhicules poids lourds ou agricole, l'épaisseur préférentielle peut se situer entre 1 et 3 mm. Selon un autre exemple, pour des bandages pneumatiques de véhicules dans le domaine du génie civil ou pour avions, l'épaisseur préférentielle peut se situer entre 2 et 10 mm.

III-2. Deuxième couche ou couche diénique

25 [00128] La couche diénique du stratifié multicouche de l'invention est préparée dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives selon une procédure générale bien connue de l'homme du métier : une première phase de travail ou malaxage thermomécanique (parfois qualifiée de phase "non-productive") à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 130°C et 200°C, de
30 préférence entre 145°C et 185°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (parfois

qualifiée de phase "productive") à plus basse température, typiquement inférieure à 120°C, par exemple entre 60°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation ou vulcanisation.

[00129] Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, tous les constituants de base des compositions de l'invention, à l'exception du système de vulcanisation, tels que les élastomères TPS, les éventuelles charges, sont incorporés de manière intime, par malaxage, à l'élastomère diénique au cours de la première phase dite non-productive, c'est-à-dire que l'on introduit dans le mélangeur et que l'on malaxe thermomécaniquement, en une ou plusieurs étapes, au moins ces différents constituants de base jusqu'à atteindre la température maximale comprise entre 130°C et 200°C, de préférence comprise entre 145°C et 185°C.

[00130] A titre d'exemple, la première phase (non-productive) est conduite en une seule étape thermomécanique au cours de laquelle on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel, tous les constituants nécessaires, les éventuels agents de recouvrement ou de mise en œuvre complémentaires et autres additifs divers, à l'exception du système de vulcanisation. La durée totale du malaxage, dans cette phase non-productive, est de préférence comprise entre 1 et 15 min. Après refroidissement du mélange ainsi obtenu au cours de la première phase non-productive, on incorpore alors le système de vulcanisation à basse température, généralement dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres; le tout est alors mélangé (phase productive) pendant quelques minutes, par exemple entre 2 et 15 min.

[00131] La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandree par exemple sous la forme d'une couche dénommée dans la présente invention couche diénique.

III-3. Préparation du stratifié

[00132] Le stratifié multicouche de l'invention est préparé par association de la couche thermoplastique étanche à la couche diénique, avant ou après cuisson de cette dernière. Avant cuisson, cela consiste à poser la couche thermoplastique sur la couche diénique pour former le stratifié de l'invention puis procéder à la cuisson du stratifié ou du pneumatique muni dudit stratifié. Après cuisson, la couche thermoplastique est déposée sur la couche de diénique déjà cuite. Pour que l'adhésion puisse s'établir, il faut une

température à l'interface supérieure à la température de mise en œuvre du TPS, elle-même supérieure à la température de transition vitreuse (Tg) et, dans le cas d'un bloc thermoplastique semi cristallin, à la température de fusion (Tf) dudit TPS, éventuellement associée à l'application de pression.

5 IV- Utilisation du stratifié dans un pneumatique

[00133] Le stratifié de l'invention peut être utilisé dans tout type de pneumatique. Il est particulièrement bien adapté à une utilisation dans un pneumatique, produit fini de pneumatique ou semi-fini de pneumatique, en caoutchouc, tout particulièrement dans un bandage pneumatique pour véhicule automobile tel qu'un véhicule de type deux roues,
10 tourisme ou industriel, ou non automobile tel que vélo.

[00134] Le stratifié de l'invention peut être fabriqué en associant les couches du stratifié avant la cuisson, ou même après la cuisson. Plus précisément, la couche thermoplastique ne nécessitant pas de cuisson, elle peut être associée à la couche diénique du stratifié de l'invention avant ou après la cuisson de cette couche diénique, qui elle
15 nécessite une cuisson avant d'être utilisée en pneumatique.

[00135] Le stratifié multicouche de l'invention est avantageusement utilisable dans les bandages pneumatiques de tous types de véhicules, en particulier dans les bandages pour véhicules tourisme susceptibles de rouler à très haute vitesse ou les bandages pour véhicules industriels tels que poids-lourd.

20 [00136] Un tel stratifié est préférentiellement disposé sur la paroi interne de l'objet pneumatique, le recouvrant totalement ou au moins en partie, mais il peut être également intégré complètement à sa structure interne.

[00137] Comparativement à une couche d'étanchéité usuelle à base de caoutchouc butyl, le stratifié multicouche de l'invention a l'avantage de présenter une hystérèse
25 nettement plus faible, et donc d'offrir une résistance au roulement réduite aux bandages pneumatiques, par l'utilisation d'une couche étanche thermoplastique.

[00138] Par ailleurs, comparativement aux couches d'étanchéité connues comprenant le copolymère à blocs polystyrène et polyisobutylène, le stratifié de l'invention présente l'avantage majeur d'adhérer à une couche diénique conventionnelle, sans
30 nécessiter une couche d'adhésion spécifique, puisque la deuxième couche du stratifié est

cette couche conventionnelle, dans laquelle on remplace une fraction de l'élastomère diénique par le copolymère à blocs polystyrène et polyisobutylène.

V- Exemples

V-1. Préparation des exemples

5 [00139] Les exemples de stratifié multicouche de l'invention sont préparés comme indiqué précédemment.

V-2. Description des tests utilisés

[00140] Les exemples de stratifié multicouche de l'invention sont testés quant à l'adhésion de la couche thermoplastique étanche à la couche diénique selon un test dit de
10 pelage.

[00141] Les éprouvettes de pelage sont réalisées par mise en contact des deux couches du stratifié, chacune des couches étant renforcée par un tissu (de façon à limiter la déformation desdites couches sous traction). Une amorce de rupture est insérée entre les deux couches.

15 [00142] Selon que l'on évalue l'adhésion avant ou après cuisson, le mélange de la couche diénique est respectivement cuit au préalable (180°C pendant 10 minutes) ou non cuit. Dans tous les cas, l'éprouvette de stratifié une fois assemblé est porté à 180°C sous pression pendant 10 minutes. Des bandes de 30 mm de largeur ont été découpées au massicot. Les deux côtés de l'amorce de rupture ont été ensuite placées dans les mors d'un
20 machine de traction de marque Intron[®]. Les essais sont réalisés à température ambiante et à une vitesse de traction de 100 mm/min. On enregistre les efforts de traction et on norme ceux-ci par la largeur de l'éprouvette. On obtient 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
25 de l'éprouvette et donc à la valeur maximale de cette courbe. Les performances des exemples sont normées par rapport au témoin (base 100).

V-3. Exemples de stratifié

V-3-1. Exemple 1

[00143] Dans un premier temps, une composition thermoplastique étanche de stratifié multicouche, et diverses couches diéniques ont été préparées, assemblées avant
30

cuisson et testées comme indiqué précédemment, les compositions sont présentés dans les tableaux 1A et 1B ci-dessous tandis que leurs associations et les résultats d'adhésion sont présentés dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 1A

Composition thermoplastique	A1
SIBS 102T –KANEKA- (pce)	100
Huile PIB H1200 –INEOS- (pce)	65
Charge lamellaire SYA21R - YAMAGUSHI (pce)	28
Charge lamellaire SYA21R - YAMAGUSHI (%volumique)	5

5

Tableau 1B

Composition diénique:	B1	B2	B3	B4	B5
NR (1)	55	38	38	42	24
BR (2)	20	14	14	28	16
SBR (3)	25	16	16	0	0
SIS (4)	0	32	0	0	0
SEBS (5)	0	0	32	0	0
SIBS (6)	0	0	0	30	60
Noir de carbone (7)	42	42	42	60	60
Plastifiant (8)	14	14	14	0	0
Antioxydant (9)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Acide stéarique	1	1	1	0,5	0,5
ZnO	3	3	3	3	3
Soufre	2	2	2	2,5	2,5
Accélérateur (10)	1	1	1	1,5	1,5

- (1) NR caoutchouc naturel
 (2) BR polybutadiène avec 4% de motif 1,2 et 93% de 1,4-cis (Tg= -106°C)
 10 (3) SBR solution copolymère de styrène et de butadiène avec 25% de motifs styrène et 48% de motifs 1,2 de la partie butadiène (Tg de -48°C)
 (4) SIS «D1161» commercialisé par Kraton
 (5) SEBS « G1654 » commercialisé par Kraton
 (6) SIBS « Sibstar 102 T » commercialisé par la société Kaneka
 15 (7) Grade ASTM N347 ou ASTM N683 commercialisé par la société Cabot
 (8) Huile MES « Catenex SNR » commercialisé par la société Shell
 (9) N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine « 6-PPD » de la société Flexsys
 (10) N-cyclohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide « Santocure CBS » de la société Flexsys

Tableau 2

Stratifié multicouches	A1/B1 témoin	A1/B2	A1/B3	A1/B4	A1/B5 témoin
Performance adhésion (%)	100	264	560	390	472

[00144] Les résultats présentés au tableau 2 mettent en évidence les excellents résultats en adhésion du stratifié selon l'invention, comparé à une situation dans laquelle la couche thermoplastique est associée à une couche diénique conventionnelle (c'est-à-dire ne comprenant pas du tout de TPS dans sa composition). On note aussi que l'adhésion du stratifié est du même niveau que l'adhésion d'un stratifié de deux couches thermoplastiques représenté par la combinaison de A1 avec B5.

V-3-2. Exemple 2

[00145] Dans un deuxième temps, la composition thermoplastique A1, et les couches notées A4 et A5 précédemment ont été préparées, assemblées après cuisson des couches A4 et A5, et testées comme indiqué précédemment, les résultats d'adhésion sont présentés dans le tableau 3 ci-dessous. Pour comparaison, le stratifié témoin dans lequel la couche thermoplastique est associée à une couche diénique conventionnelle (c'est-à-dire ne comprenant pas du tout de TPS dans sa composition) est reporté dans le tableau 3 (base 100) bien qu'il soit préparé avant cuisson, puisque, vu la nature diénique pur de B1, une préparation post-cuisson ne permettrait pas d'obtenir d'adhésion.

Tableau 3

Stratifié multicouches	A1/B1 témoin	A1/B4	A1/B5 témoin
Performance adhésion (%)	100	440	361

[00146] Les résultats présentés au tableau 4 mettent en évidence les excellents résultats en adhésion du stratifié selon l'invention, y compris après cuisson de la couche diénique. On note également que le témoin A1/B5 met en évidence qu'un taux de TPS de plus de 50 pce dans la couche dite diénique ne permet pas d'obtenir une adhésion aussi bonne qu'avec le stratifié de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Stratifié élastomérique étanche pour pneumatique, ledit stratifié comportant au moins deux couches superposées d'élastomère :
 - 5 ○ une première couche, constituée d'une composition à base d'au moins un élastomère thermoplastique à blocs polystyrène et polyisobutylène, le taux d'élastomère thermoplastique à blocs polystyrène et polyisobutylène étant compris dans un domaine allant de plus de 50 à 100 pce (parties en poids pour 100 parties en poids d'élastomère) ;
 - 10 ○ une deuxième couche, constituée d'une composition à base d'au moins un élastomère diénique, le taux d'élastomère diénique étant compris dans un domaine allant de plus de 50 à 95 pce, et d'au moins un élastomère thermoplastique styrénique (TPS), le taux d'élastomère thermoplastique styrénique étant compris dans un domaine allant de 5 à moins de 50 pce.
- 15
2. Stratifié selon la revendication 1, dans lequel le copolymère à blocs polystyrène et polyisobutylène de la première couche est un copolymère styrène/ isobutylène/ styrène (SIBS).
- 20
3. Stratifié selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le taux d'élastomère thermoplastique à blocs polystyrène et polyisobutylène dans la composition de la première couche est compris dans un domaine allant de 70 à 100 pce.
4. Stratifié selon la revendication 3, dans lequel le taux d'élastomère thermoplastique à blocs polystyrène et polyisobutylène dans la composition de la première couche est
- 25 compris dans un domaine allant de 80 à 100 pce.
5. Stratifié selon la revendication 4, dans lequel l'élastomère thermoplastique est le seul élastomère de la première couche.

6. Stratifié selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la première couche comprend en outre un plastifiant, de préférence une huile plastifiante ou une résine thermoplastique.
- 5 7. Stratifié selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la première couche comprend en outre une charge lamellaire.
8. Stratifié selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la première couche ne contient pas de système de réticulation.
- 10 9. Stratifié selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les blocs élastomères des élastomères thermoplastiques styréniques (TPS) de la deuxième couche sont choisis parmi les élastomères ayant une température de transition vitreuse inférieure à 25°C.
- 15 10. Stratifié selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel les blocs élastomères des élastomères thermoplastiques styréniques (TPS) de la deuxième couche sont choisis dans le groupe constitué par les élastomères éthyléniques, les élastomères diéniques et leurs mélanges.
- 20 11. Stratifié selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel les blocs élastomères des élastomères thermoplastiques styréniques (TPS) de la deuxième couche sont choisis parmi les élastomères éthyléniques.
- 25 12. Stratifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans lequel les blocs élastomères des élastomères thermoplastiques styréniques (TPS) de la deuxième couche sont choisis parmi les élastomères diéniques.
- 30 13. Stratifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel les élastomères thermoplastiques styréniques (TPS) de la deuxième couche comportent entre 5 et 50% en masse de styrène.

14. Stratifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 ou 13 dans lequel les élastomères thermoplastiques styréniques (TPS) de la deuxième couche sont choisis dans le groupe constitué par les élastomères thermoplastiques copolymères styrène/ éthylène/ butylène (SEB), styrène/ éthylène/ propylène (SEP), styrène/ éthylène/ éthylène/ propylène
5 (SEEP), styrène/ éthylène/ butylène/ styrène (SEBS), styrène/ éthylène/ propylène/ styrène (SEPS), styrène/ éthylène/ éthylène/ propylène/ styrène (SEEPS), styrène/ isobutylène (SIB), styrène/ isobutylène/ styrène (SIBS), styrène/ butadiène (SB), styrène/ isoprène (SI), styrène/ butadiène/ isoprène (SBI), styrène/ butadiène/ styrène (SBS), styrène/ isoprène/ styrène (SIS), styrène/ butadiène/ isoprène/ styrène (SBIS), styrène/ butadiène/ butylène
10 (SBB), styrène/ butadiène/ butylène/ styrène (SBBS) et les mélanges de ces copolymères.

15. Stratifié selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le taux d'élastomère thermoplastique styrénique (TPS) dans la composition de la deuxième couche est compris dans un domaine allant de 5 à 45 pce.

15

16. Stratifié selon la revendication 15, dans lequel le taux d'élastomère thermoplastique styrénique (TPS) dans la composition de la deuxième couche est compris dans un domaine allant de 10 à 40 pce.

20 17. Stratifié selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'élastomère diénique de la deuxième couche est choisi dans le groupe constitué par les élastomères diéniques essentiellement insaturés, et les mélanges de ces élastomères.

18. Stratifié selon la revendication 17 dans lequel l'élastomère diénique de la deuxième
25 couche est choisi dans le groupe constitué par les homopolymères obtenus par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone, les copolymères obtenus par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinyle aromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone, et les mélanges de ces derniers.

30

19. Stratifié selon la revendication 18, dans lequel l'élastomère diénique de la deuxième couche est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes de

- 35 -

synthèse, le caoutchouc naturel, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

20. Stratifié selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la
5 deuxième couche comprend une charge renforçante.

21. Stratifié selon la revendication 20, dans lequel la charge renforçante de la deuxième
couche est du noir de carbone et/ou de la silice.

10 22. Stratifié selon la revendication 21, dans lequel la charge renforçante majoritaire de la
deuxième couche est un noir de carbone.

23. Pneumatique comportant un stratifié selon l'une quelconque des revendications
précédentes.

15

24. Utilisation dans un objet pneumatique d'un stratifié selon l'une quelconque des
revendications 1 à 22.

20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/065636

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. B32B25/14 B32B25/16 B32B27/30 B60C1/00 C08L53/00
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 B32B B60C C08L

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 939 076 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 4 June 2010 (2010-06-04) page 1, line 36 - page 10, line 22 -----	1-14
X	WO 2008/154996 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; CUSTODERO EMMANUEL [F] 24 December 2008 (2008-12-24) claims 1,4 -----	1,23,24
A	EP 2 402 175 A1 (SUMITOMO RUBBER IND [JP]) 4 January 2012 (2012-01-04) claim 1 -----	1-24
X	FR 2 910 478 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 27 June 2008 (2008-06-27) claim 1 -----	1,23,24

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
 14 August 2013

Date of mailing of the international search report
 23/08/2013

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

Authorized officer
 Schweissguth, Martin

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/065636

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
FR 2939076	A1	04-06-2010	CN 102239048 A	09-11-2011
			EP 2373486 A1	12-10-2011
			FR 2939076 A1	04-06-2010
			JP 2012510389 A	10-05-2012
			US 2012003413 A1	05-01-2012
			WO 2010063427 A1	10-06-2010

WO 2008154996	A1	24-12-2008	AT 495033 T	15-01-2011
			CN 101772432 A	07-07-2010
			EA 200971111 A1	30-06-2010
			EP 2167332 A1	31-03-2010
			FR 2917010 A1	12-12-2008
			JP 2010528919 A	26-08-2010
			US 2010294411 A1	25-11-2010
			WO 2008154996 A1	24-12-2008

EP 2402175	A1	04-01-2012	BR PI1102640 A2	20-11-2012
			CN 102310718 A	11-01-2012
			EP 2402175 A1	04-01-2012
			JP 2012040862 A	01-03-2012
			KR 20120001593 A	04-01-2012
			RU 2011126282 A	10-01-2013
			US 2011315293 A1	29-12-2011

FR 2910478	A1	27-06-2008	AT 545500 T	15-03-2012
			CN 101563417 A	21-10-2009
			EA 200970622 A1	26-02-2010
			EP 2125949 A1	02-12-2009
			FR 2910478 A1	27-06-2008
			JP 2010513121 A	30-04-2010
			KR 20090091355 A	27-08-2009
			US 2010051158 A1	04-03-2010
WO 2008080557 A1	10-07-2008			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2013/065636

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B32B25/14 B32B25/16 B32B27/30 B60C1/00 C08L53/00 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B32B B60C C08L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 939 076 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 4 juin 2010 (2010-06-04) page 1, ligne 36 - page 10, ligne 22 -----	1-14
X	WO 2008/154996 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; CUSTODERO EMMANUEL [F]) 24 décembre 2008 (2008-12-24) revendications 1,4 -----	1,23,24
A	EP 2 402 175 A1 (SUMITOMO RUBBER IND [JP]) 4 janvier 2012 (2012-01-04) revendication 1 -----	1-24
X	FR 2 910 478 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 27 juin 2008 (2008-06-27) revendication 1 -----	1,23,24
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 14 août 2013		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 23/08/2013
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Schweissguth, Martin

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2013/065636

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2939076	A1	04-06-2010	CN 102239048 A	09-11-2011
			EP 2373486 A1	12-10-2011
			FR 2939076 A1	04-06-2010
			JP 2012510389 A	10-05-2012
			US 2012003413 A1	05-01-2012
			WO 2010063427 A1	10-06-2010

WO 2008154996	A1	24-12-2008	AT 495033 T	15-01-2011
			CN 101772432 A	07-07-2010
			EA 200971111 A1	30-06-2010
			EP 2167332 A1	31-03-2010
			FR 2917010 A1	12-12-2008
			JP 2010528919 A	26-08-2010
			US 2010294411 A1	25-11-2010
			WO 2008154996 A1	24-12-2008

EP 2402175	A1	04-01-2012	BR PI1102640 A2	20-11-2012
			CN 102310718 A	11-01-2012
			EP 2402175 A1	04-01-2012
			JP 2012040862 A	01-03-2012
			KR 20120001593 A	04-01-2012
			RU 2011126282 A	10-01-2013
			US 2011315293 A1	29-12-2011

FR 2910478	A1	27-06-2008	AT 545500 T	15-03-2012
			CN 101563417 A	21-10-2009
			EA 200970622 A1	26-02-2010
			EP 2125949 A1	02-12-2009
			FR 2910478 A1	27-06-2008
			JP 2010513121 A	30-04-2010
			KR 20090091355 A	27-08-2009
			US 2010051158 A1	04-03-2010
WO 2008080557 A1	10-07-2008			
