(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
29 juin 2017 (29.06.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/109335 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B60C 1/00 (2006.01) *C08K 5/01* (2006.01)
B60C 5/14 (2006.01) *C08K 7/02* (2006.01)
C08L 53/02 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2016/053443

(22) Date de dépôt international :
15 décembre 2016 (15.12.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
15/62942 21 décembre 2015 (21.12.2015) FR

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

(72) Inventeurs : **GREIVELDINGER, Marc**; Manufacture Francaise des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont Ferrand Cedex 9 (FR). **MOREAU, Cécile**; Manufacture Francaise des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont Ferrand Cedex 9 (FR). **CUSTODERO, Emmanuel**; Manufacture Francaise des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont Ferrand Cedex 9 (FR).

(74) Mandataire : **WROBLEWSKI, Nicolas**; Manufacture Francaise des Pneumatiques Michelin, - Sce DGD/PI - F35/Ladoux - 23 place des Carmes-Déchaux, 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, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, 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))*

WO 2017/109335 A1

(54) Title : COMPOSITE SEALED LAYER

(54) Titre : COUCHE ETANCHE COMPOSITE

(57) Abstract : The invention concerns a composite sealed layer that has improved sealing and reduced hysteresis while keeping satisfactory deformability. Said composite sealed layer comprises (i) an elastomeric material comprising at least, as the only elastomer or the predominant elastomer by weight, a thermoplastic styrene ("TPS") elastomer, and (ii) centimetric elements made from a thermoplastic material, the centimetric elements being arranged inside the elastomeric material, parallel or substantially parallel to the surface of the composite sealed layer; having a rate of overlap of between 10 and 100%; having a thickness of between 10 and 100 μm, a surface area of between 0.5 and 10 cm^2; and covering a surface area corresponding to 80 to 100% of the surface area of the composite sealed layer.

(57) Abrégé : L'invention concerne une couche étanche composite présentant une étanchéité améliorée, une hystérèse réduite tout en conservant une déformabilité satisfaisante. Cette couche étanche composite comprend (i) un matériau élastomérique comprenant au moins, à titre de seul élastomère ou d'élastomère majoritaire en poids, un élastomère thermoplastique styrénique («TPS»), et (ii) des éléments centimétriques en un matériau thermoplastique, les éléments centimétriques étant disposés à l'intérieur du matériau élastomérique, parallèlement ou sensiblement parallèle à la surface de la couche étanche composite; présentant un taux de chevauchement allant de 10à 100%; ayant une épaisseur comprise entre 10 et 100 μm, une surface comprise entre 0,5 et 10 cm^2;et recouvrant une surface correspondant de 80 à 100% de la surface de la couche étanche composite.

COUCHE ETANCHE COMPOSITE

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

Elle se rapporte plus particulièrement aux couches étanches aux gaz assurant l'étanchéité de ces objets pneumatiques, en particulier celle des bandages pneumatiques.

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

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

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

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

De nombreuses solutions ont été recherchées pour tenter de diminuer l'hystérèse des couches étanches tout en conservant une bonne étanchéité.

Le document US 6,136,123 divulgue un objet pneumatique pourvu d'une couche étanche aux gaz de gonflage, comportant une composition élastomère diénique et un

film thermoplastique à base de résine thermoplastique. Comparativement à un caoutchouc butyl, le film thermoplastique présente l'avantage majeur, en raison de sa nature thermoplastique, de pouvoir être travaillé tel quel à l'état fondu (liquide), et par conséquent d'offrir une possibilité de mise en œuvre simplifiée, de diminuer l'hystérèse et de maintenir une bonne étanchéité par rapport à des compositions à base de caoutchouc butyl.

La demande WO 2008/145277 décrit quant à elle un objet pneumatique pourvu d'une couche élastomère étanche aux gaz de gonflage, caractérisé en ce que ladite couche élastomère comporte au moins un élastomère thermoplastique copolymère à blocs polystyrène et polyisobutylène, et une huile polybutène. Ce pneumatique, comparativement à un pneumatique comprenant une couche étanche en caoutchouc butyl, présente une hystérèse réduite toute en conservant de bonnes propriétés d'étanchéité.

Toutefois, il demeure intéressant à ce jour de trouver des solutions permettant de conférer aux couches intérieures de bonnes propriétés d'étanchéité et de diminution de l'hystérèse par rapport à des compositions à base de caoutchouc butyl, tout en conservant des propriétés de déformabilité satisfaisantes.

En effet, réaliser une structure qui soit à la fois déformable et étanche s'avère particulièrement complexe. Les élastomères utilisés pour leurs propriétés de déformabilité présentent en générale une faible étanchéité. *A contrario*, les thermoplastiques présentent une étanchéité élevée, mais une déformabilité si faible qu'elle rend leur utilisation difficile dans le domaine des pneumatiques en raison des contraintes de fabrication et d'utilisation.

En poursuivant leurs recherches, les Demanderesses ont découvert que l'incorporation d'éléments centimétriques en matériau thermoplastique au sein d'une couche d'étanchéité permet encore d'améliorer les propriétés d'étanchéité tout en diminuant l'hystérèse et en conférant une bonne déformabilité des couches étanches à base d'élastomère thermoplastique styrénique (TPS).

Ainsi, la présente invention concerne notamment une couche étanche composite comprenant :

(i) un matériau élastomérique comprenant au moins, à titre de seul élastomère ou d'élastomère majoritaire en poids, un élastomère thermoplastique styrénique (« TPS »), et

(ii) des éléments centimétriques en un matériau thermoplastique, les éléments centimétriques :

- étant disposés à l'intérieur du matériau élastomérique, parallèlement ou sensiblement parallèle à la surface de la couche étanche composite,
- présentant un taux de chevauchement allant de 10 à 100%,
- ayant une épaisseur comprise entre 10 et 100 µm, une surface comprise entre 0,5 et 10 cm^2, et
- recouvrant une surface correspondant de 80 à 100% de la surface de la couche étanche composite.

L'invention concerne plus particulièrement les bandages pneumatiques destinés à équiper des véhicules à moteur de type tourisme, SUV (*"Sport Utility Vehicles"*), deux roues (notamment motos, vélos), avions, comme des véhicules industriels choisis parmi camionnettes, « Poids-lourd » – c'est-à-dire métro, bus, engins de transport routier (camions, tracteurs, remorques), véhicules hors-la-route tels qu'engins agricoles ou de génie civil –, autres véhicules de transport ou de manutention.

L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière de la description et des exemples de réalisation qui suivent, ainsi que des figures relatives à ces exemples.

I. DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

I.1 Définitions

Par l'expression "partie en poids pour cent parties en poids d'élastomère" (ou pce), il faut entendre au sens de la présente invention, la partie, en masse pour cent parties en masse d'élastomère ou de caoutchouc.

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

D'autre part, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "entre a et b" représente le domaine de valeurs allant de plus de a à moins de b (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "de a à b" signifie le domaine de valeurs allant de a jusqu'à b (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b). Dans la présente, lorsqu'on désigne un intervalle de valeurs par l'expression "de a à b", on désigne également et préférentiellement l'intervalle représenté par l'expression "entre a et b".

Dans la présente, par l'expression composition "à base de", on entend une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction des différents

constituants utilisés, certains de ces constituants de base étant susceptibles de, ou destinés à, réagir entre eux, au moins en partie, lors des différentes phases de fabrication de la composition, en particulier au cours de sa réticulation ou vulcanisation. A titre d'exemple, une composition à base d'une matrice élastomérique et de soufre comprend la matrice élastomérique et le soufre avant cuisson, alors qu'après cuisson le soufre n'est plus présent à l'état libre dans le matériau élastomérique car ce dernier a réagi avec la matrice élastomérique en formant des ponts disulfure.

Lorsqu'on fait référence à un composé « majoritaire », on entend au sens de la présente invention, que ce composé est majoritaire parmi les composés du même type dans la composition, c'est-à-dire que c'est celui qui représente la plus grande quantité en masse parmi les composés du même type, par exemple plus de 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, voire 100% en poids par rapport au poids total du type de composé. Ainsi, par exemple, une charge renforçante majoritaire est la charge renforçante représentant la plus grande masse par rapport à la masse totale des charges renforçantes dans la composition. Au contraire, un composé « minoritaire » est un composé qui ne représente pas la fraction massique la plus grande parmi les composés du même type.

I.2 Couche étanche composite

La couche étanche composite selon l'invention a pour caractéristique essentielle de comporter une composition élastomère comprenant d'un matériau élastomérique comportant au moins un élastomère thermoplastique styrénique auquel est associé des éléments centimétriques en matériau thermoplastique, et optionnellement une huile d'extension de l'élastomère.

I.2.A Matériau élastomérique

Le matériau élastomérique comporte au moins, à tire de seul élastomère ou d'élastomère majoritaire en poids, un élastomère thermoplastique styrénique (TPS) qui fait partie de la famille des élastomères thermoplastiques (TPE).

Les TPE ont une structure intermédiaire entre polymères thermoplastiques et élastomères. Ils sont constitués de séquences rigides thermoplastiques reliées par des séquences souples élastomères, 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 triblocs styrène/ isoprène/ styrène).

L'élastomère TPE selon un objet de l'invention est caractérisé en ce qu'il est choisi parmi les élastomères thermoplastiques styréniques (TPS). Par monomère styrénique 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 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.

Avantageusement, l'élastomère thermoplastique styrénique comporte un bloc élastomère polyisobutylène.

De préférence, l'élastomère thermoplastique TPS est un copolymère à blocs polystyrène et polyisobutylène, autrement dit un copolymère à bloc styrénique et isobutylène. 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).

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 éventuellement être halogéné, et peut être interrompu ou non par une ou plusieurs unités insaturées, en particulier une ou plusieurs unités diéniques telles qu'isopréniques.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le taux pondéral de styrène, dans l'élastomère styrénique est compris entre 5% et 50%. En dessous du minimum

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

On préfère que la température de transition vitreuse (Tg, mesurée selon ASTM D3418) du bloc élastomérique de l'élastomère TPS soit inférieure à - 20°C, plus préférentiellement inférieure à - 40°C. Une valeur de Tg supérieure à ces minima peut diminuer les performances de la couche étanche lors d'une utilisation à très basse température ; pour une telle utilisation, la Tg de l'élastomère TPS est plus préférentiellement encore inférieure à - 50°C.

La masse moléculaire moyenne en nombre (notée Mn) de l'élastomère TPS 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 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 masse Mn trop élevée peut diminuer la souplesse de la couche étanche composite. 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 matériau élastomérique dans un bandage pneumatique.

La masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) de l'élastomère TPS 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.

L'indice de polydispersité Ip (rappel : Ip = Mw/Mn avec Mw masse moléculaire moyenne en poids) de l'élastomère TPS est de préférence inférieur à 3 ; plus préférentiellement Ip est inférieur à 2.

L'élastomère TPS et les éléments centimétriques peuvent constituer à eux seuls la couche étanche composite ou bien être associés, dans le matériau élastomérique, à d'autres élastomères.

Si d'éventuels autres élastomères sont utilisés dans le matériau élastomérique, l'élastomère TPS constitue l'élastomère majoritaire en poids. De tels élastomères complémentaires, minoritaires en poids, pourraient être par exemple des élastomères diéniques tels que du caoutchouc naturel ou un polyisoprène synthétique, un caoutchouc butyl ou des élastomères thermoplastiques autres que styréniques, dans la limite de la compatibilité de leurs microstructures. De préférence, l'élastomère différent de l'élastomère thermoplastique styrénique est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes de synthèse, le caoutchouc naturel, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

Ainsi, le matériau élastomérique peut comprendre de 50 à moins de 100 pce, de préférence de 70 à moins de 100 pce, de préférence de 80 à moins de 100 pce, de préférence de 90 à moins de 100 pce, de TPS. Dans ce cas, le matériau élastomérique comprend respectivement de plus de 0 à 50 pce, de préférence de plus de 0 à 30 pce, de préférence de plus de 0 à 20 pce, de préférence de 0 à 10 pce d'un autre élastomère différent du TPS.

Toutefois, selon un mode de réalisation particulier, l'élastomère TPS, en particulier SIBS, est le seul élastomère thermoplastique, avantageusement le seul élastomère, présent dans matériau élastomérique de la couche étanche composite. En d'autres termes, de manière avantageuse, le matériau élastomérique peut comprendre exclusivement, c'est-à-dire 100 pce, de TPS, de préférence le SIBS.

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

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 »). 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 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).

I.2.B Eléments centimétriques

L'utilisation d'éléments centimétriques permet avantageusement d'abaisser le coefficient de perméabilité (donc d'augmenter l'étanchéité) de la couche étanche tout en diminuant l'hystérèse.

Les éléments centimétriques sont en un matériau thermoplastique, c'est-à-dire en un matériau qui se ramollit lorsqu'il est chauffé au-dessus d'une certaine température appelée « température de ramollissement », et qui, de manière réversible, redevient dur une fois refroidi en dessous de cette température.

Le matériau thermoplastique présente préférentiellement les caractéristiques suivantes :

- sa température de fusion ou de ramollissement est supérieure à 100°C, préférentiellement supérieure à 140°C et très préférentiellement comprise entre 170 et 300°C ;
- sa perméabilité à l'air à 60°C est inférieure à 3.10^{-17} $m^4.N^{-1}.s^{-1}$, préférentiellement inférieure à 5.10^{-18} $m^4.N^{-1}.s^{-1}$ afin d'améliorer l'étanchéité de la composition élastomère étanche.

La température de ramollissement peut être mesurée, par exemple, selon la méthode décrite dans la norme ASTM D 1525. La perméabilité à l'air à 60°C peut être mesurée, par exemple, selon la méthode décrite ci-après.

Préférentiellement, le matériau thermoplastique est choisi dans le groupe constitué par les polyoléfines, les polymères vinyliques chlorés, les polystyrènes, les polyamides, les polyesters, les copolymères d'éthylène et d'alcool vinylique (EVOH), les polyacrylates, les polyacétals, et leurs mélanges.

De préférence, les polyoléfines sont choisies parmi les polyéthylènes et les polypropylènes.

De préférence, les polymères vinyliques chlorés sont choisis parmi les polychlorures de vinyle (PVC), les polychlorures de vinylidène (PVDC), les polychlorures de vinyle surchlorés (PVCC) et leurs mélanges.

De préférence, les polyesters sont choisis parmi les parmi les polyéthylènes téréphtalates (PET), les polybutylènes téréphtalates (PBT), les polycarbonates (PC) et les polyéthylènes naphtalates (PEN), et leurs mélanges.

Les polyamides peuvent être choisis parmi les polyamides aliphatiques et de préférence parmi les polyamides 6, les polyamides 6-6, les polyamides 11 et leurs mélanges.

Un exemple de polyacrylate est le polyméthylméthacrylate (PMMA) ; un exemple de polyacétal est le polyoxyde de méthylène (POM).

A titre d'exemples de matériaux thermoplastiques disponibles commercialement, notamment en ce qui concerne les polyamides, on peut citer par exemple le PA11 RILSAN d'Arkema, le PA12 GRILAMID de EVS-Grimory, le PA6 TROGAMID de Evonik, le PA12 ORGASOL d'Arkema. Ils ont par exemple été décrits, ainsi que leur synthèse, dans les documents Techniques de l'ingénieur, réf A3360 et 0702 polyamides PA, référence issue de « matériaux plastiques et composites » de B. Guerin.

Les éléments centimétriques peuvent être adhérisés, c'est-à-dire traités de manière à améliorer leur adhésion au matériau élastomérique. Par exemples, les éléments centimétriques peuvent être adhérisés avec une colle choisie parmi les colles époxy suivie d'un traitement au latex résorcinol-formaldéhyde (RFL) liquide et les colles à base de formaldéhyde, de préférences les colles RFL. A titre d'exemple de colle RFL utilisable pour adhériser les éléments centimétriques, on peut citer celles décrites dans la demande WO 2001/057116.

De par leur dimension, les éléments centimétriques peuvent être mesurés simplement à l'aide d'une règle pour ce qui est de leur surface, et d'un microscope optique pour ce qui est de leur épaisseur.

Les éléments centimétriques ont une épaisseur comprise entre 10 et 100 µm, de préférence entre 10 et 50 µm, de préférence entre 10 et 30 µm. Au-delà de 100 µm, les éléments centimétriques deviennent trop rigides et ne permettent plus de conférer à la couche étanche composite une déformabilité ou flexibilité satisfaisante. En dessous de 10 µm, le risque de détériorer les éléments centimétriques lors de leur manipulation devient trop important.

Quel que soit leur épaisseur, les éléments centimétriques ont une surface comprise entre 0,5 et 10 cm^2, de préférence entre 2 et 6 cm^2, de préférence entre 2 et 4 cm^2.

Au-delà 10 cm², l'amplitude de sollicitation des éléments centimétriques devient trop élevée vis-à-vis de la capacité de résistance à la fatigue des thermoplastiques utilisés. En dessous de 0,5 cm², l'étanchéité de la couche étanche composite n'est plus satisfaisante.

Avantageusement, le rapport de la surface sur l'épaisseur des éléments centimétriques est compris entre 5.10^3 et 10^6, de préférence entre 10^5 et 10^6.

Par ailleurs, la surface des éléments centimétriques peut être de toute forme permettant son utilisation dans le cadre de la présente invention. Par exemple, la surface des éléments centimétriques peut avoir une forme d'un carré, d'un rectangle, d'un losange, d'un trapèze, d'un triangle, d'un cercle, d'un ovale, d'un hexagone, etc. De manière avantageuse, afin de faciliter la mise en œuvre de la présente invention, la surface des éléments centimétriques a la forme d'un parallélogramme (c'est-à-dire est un quadrilatère dont les côtés opposés sont parallèles deux à deux), de préférence d'un rectangle ou d'un losange, de préférence encore d'un carré.

Selon l'invention, les éléments centimétriques sont disposés à l'intérieur du matériau élastomérique, parallèlement ou sensiblement parallèle à la surface de la couche étanche composite.

Par « sensiblement parallèle », on entend parallèle à plus ou moins 20 degrés, de préférence, plus ou moins 15 degrés, de préférence plus ou moins 10 degrés, de préférence plus ou moins 5 degrés, par rapport à la surface de la couche étanche composite.

Selon l'invention, les éléments centimétriques recouvrent une surface correspondant de 80% à 100% de la surface de la couche étanche composite. Avantageusement, les éléments centimétriques peuvent recouvrir une surface correspondant de 90 à 100%, de préférence de 95% à 100 %, de préférence 100% de la surface de la couche étanche composite.

Selon l'invention, les éléments centimétriques présentent un taux de chevauchement allant de 10 à 100%. Lors de la conformation du pneumatique, au moment de la cuisson notamment, les éléments centimétriques peuvent se décaler légèrement les uns par rapport aux autres. Aussi, le taux de chevauchement pourra diminuer lors de la conformation du pneumatique. De préférence, avant conformation du pneumatique, le taux de chevauchement est compris entre 50 et 100%, de préférence entre 60 et 100%, de préférence entre 70 et 100%, de préférence entre 80 et 100%. De préférence, après conformation du pneumatique, le taux de

chevauchement est compris entre 10 et 90%, de préférence entre 10 et 80%, de préférence entre 40 et 80%, de préférence entre 30 et 60%.

Par « taux de chevauchement », on entend le pourcentage de la surface recouverte par l'ensemble des éléments centimétriques qui est recouverte par au moins deux éléments centimétriques différents.

Selon l'invention, les éléments centimétriques peuvent être répartis sur au moins deux plans parallèles ou sensiblement parallèles à la surface de la couche étanche composite. Ce nombre de plans peut être de deux, trois, voire plus. Avantageusement, les éléments centimétriques sont répartis sur deux plans parallèles ou sensiblement parallèles à la surface de la couche étanche composite.

Lorsque les éléments centimétriques sont répartis sur au moins deux plans parallèles ou sensiblement parallèles à la surface de la couche étanche composite, la distance entre chacun des plans peut être nulle, c'est-à-dire que les éléments centimétriques d'un plan sont accolés (c'est-à-dire au contact) des éléments centimétriques d'au moins un autre plan (Figure 2B). Alternativement, la distance entre les au moins deux plans (appelée épaisseur de découplage) peut être comprise dans un domaine allant de 0 à 500 µm, de préférence de 100 à 500 µm, de préférence de 100 à 200 µm (Figure 2A).

Il a été observé que la présence de matériau élastomérique entre les plans formés par les éléments centimétriques (lorsque l'épaisseur de découplage n'est pas nulle) permet d'améliorer les propriétés d'étanchéité après conformation du pneumatique dans la mesure où l'écartement des éléments centimétriques les uns par rapport aux autres est lié à l'allongement du matériau élastomérique qui les sépare.

I.2.C Huile d'extension

L'élastomère TPS et les éléments centimétriques sont suffisants à eux seuls pour que soit remplie la fonction d'étanchéité aux gaz vis-à-vis des objets pneumatiques dans lesquels ils sont utilisés.

Toutefois, selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le matériau élastomérique précédemment décrit comporte également, à titre d'agent plastifiant, une huile d'extension (ou huile plastifiante) dont la fonction est de faciliter la mise en œuvre de la couche étanche composite, particulièrement son intégration dans l'objet pneumatique par un abaissement du module et une augmentation du pouvoir tackifiant.

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

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.

Si l'on a pu constater que l'ajout d'huile se faisait certes au prix d'une certaine perte d'étanchéité, variable selon le type et la quantité d'huile utilisée, cette perte d'étanchéité peut être largement corrigée en ajustant le taux chevauchement des éléments centimétriques.

On utilise préférentiellement une huile du type polybutène, en particulier une huile polyisobutylène (en abrégé « PIB »), qui a démontré le meilleur compromis de propriétés comparativement aux autres huiles testées, notamment à une huile conventionnelle du type paraffinique.

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

La masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) de l'huile d'extension est 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 du matériau élastomérique et un tack excessif, 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 constituer un excellent compromis pour les applications visées, en particulier pour une utilisation dans un bandage pneumatique.

La masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) de l'huile d'extension est déterminée par SEC, selon le mode opératoire précédemment décrit.

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

On préfère que le taux d'huile d'extension soit supérieur à 5 pce, de préférence compris entre 5 et 150 pce (parties en poids pour cent parties d'élastomère total, c'est-à-dire élastomère TPS plus tout autre élastomère éventuel présent dans le matériau élastomérique).

En dessous du minimum indiqué, le matériau élastomérique risque de présenter une rigidité trop forte pour certaines applications tandis qu'au-delà du maximum préconisé, on s'expose à un risque de cohésion insuffisante du matériau élastomérique et de perte d'étanchéité.

Pour ces raisons, en particulier pour une utilisation du matériau élastomérique dans un bandage pneumatique, on préfère que le taux d'huile d'extension soit supérieur à 10 pce, notamment compris entre 10 et 130 pce, plus préférentiellement encore qu'il soit supérieur à 20 pce, notamment compris entre 20 et 100 pce.

I.2.D Additifs divers

La couche étanche composite ou le matériau élastomérique décrit 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, des agents colorants avantageusement utilisables pour la coloration du matériau élastomérique, 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 de l'objet pneumatique.

I.3 Utilisation de la couche étanche composite dans un bandage pneumatique

La couche ou composition étanche composite selon l'invention est un ensemble solide au comportement élastique (à 23°C), qui se caractérise notamment, grâce à sa formulation spécifique, par une très haute souplesse et très haute déformabilité.

La couche étanche composite décrite dans la présente est utilisable comme couche étanche aux gaz, notamment à l'air et à l'azote, dans tout type d'objet pneumatique. A titre d'exemples de tels objets pneumatiques, on peut citer les pneumatiques de véhicules ou les bateaux pneumatiques.

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

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

L'épaisseur de la couche étanche composite est préférentiellement supérieure à 0,05 mm, plus préférentiellement comprise entre 0,1 mm et 10 mm, préférentiellement encore entre 0,5 et 2 mm. L'homme du métier saura adapter l'épaisseur des éléments centimétriques en fonction de l'épaisseur de la couche étanche composite. Avantageusement, le rapport de l'épaisseur de la couche étanche composite sur l'épaisseur des éléments composites au sein de la couche étanche composite peut être compris dans un domaine allant de 2 et 100, de préférence, de 2 à 5, de préférence de 2 à 10. Par ailleurs, de manière tout aussi avantageuse, l'épaisseur du matériau élastomérique au sein de la couche étanche composite peut être d'au moins 0,04 mm, de préférence au moins 0,09 mm, de préférence comprise entre 0,04 et 9,98 mm, de préférence entre 0,09 et 9 mm, de préférence encore entre 0,09 et 2 mm.

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

Ainsi par exemple, pour des bandages pneumatiques de type tourisme, elle peut avoir une épaisseur d'au moins 0,05 mm, préférentiellement comprise entre 0,5 et 2 mm. Selon un autre exemple, pour des bandages pneumatiques de véhicules poids lourds ou agricole, l'épaisseur préférentielle peut se situer entre 1 et 3 mm. Selon un

autre exemple, pour des bandages pneumatiques de véhicules dans le domaine du génie civil ou pour avions, l'épaisseur préférentielle peut se situer entre 2 et 10 mm.

Comparativement à une couche étanche à l'air usuelle à base de caoutchouc butyl, la couche étanche composite selon l'invention a l'avantage de présenter non seulement une hystérèse plus faible, et donc d'offrir une résistance au roulement réduite aux bandages pneumatiques, mais encore une étanchéité largement améliorée tout en ayant une bonne déformabilité, comme cela est démontré dans les exemples de réalisation qui suivent.

Aussi, la présente invention concerne également un pneumatique pourvu d'une couche étanche composite selon la présente invention. Avantageusement, la couche étanche composite est disposée sur la paroi intérieure du pneumatique.

I.4 Préparation de couches étanches composite

A) Préparation du matériau élastomérique

La fabrication de la composition élastomère étanche est avantageusement réalisée au moyen d'un outil d'extrusion, préférentiellement avec une extrudeuse bi-vis. Une telle extrudeuse permet d'obtenir à la fois la fusion du ou des constituants thermoplastiques de la composition et leur malaxage intime avec les autres constituants de la composition.

Le procédé de fabrication peut comporter les étapes suivantes :

- introduire l'élastomère thermoplastique et les autres constituants de la composition, dans une ou plusieurs alimentations de l'extrudeuse bi-vis ; et
- faire fondre et malaxer les constituants en portant l'ensemble à une température de malaxage (TM) pendant le transfert dans le corps de l'extrudeuse bi-vis.

Le corps de l'extrudeuse bi-vis est porté à une température TM supérieure à la température de fusion ou de ramollissement de l'élastomère thermoplastique à bloc polyisobutylène de la composition. Cela permet d'assurer, pendant le transfert des constituants dans le corps de l'extrudeuse, à la fois la fusion du constituant thermoplastique et son malaxage. L'écart de température doit être supérieur à 5°C pour que la fusion soit complète et est de préférence supérieure à 10°C.

A la sortie de l'extrudeuse bi-vis, on peut installer une filière de section adaptée pour l'usage prévu de la couche élastomère étanche. On utilise de préférence une filière

plate pour obtenir un profilé plat prêt à être introduit dans l'ébauche du bandage pneumatique.

A la sortie de la filière, comme bien connu par un homme du métier, le profilé peut être reçu par un intercalaire de protection placé sur un tapis mobile et ensuite stocké sous forme de bobine.

On peut introduire en même temps que l'élastomère thermoplastique à bloc polyisobutylène ou ultérieurement l'huile d'extension optionnelle de la composition et les additifs éventuels.

Lorsqu'une charge renforçante est présente dans la composition, la première étape de malaxage est généralement réalisée en incorporant la charge renforçante à l'élastomère en une ou plusieurs fois en malaxant thermomécaniquement. Dans le cas où la charge renforçante, en particulier le noir de carbone, est déjà incorporée en totalité ou en partie à l'élastomère sous la forme d'un masterbatch comme cela est décrit par exemple dans les demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600, c'est le masterbatch qui est directement malaxé et le cas échéant on incorpore les autres élastomères ou charges renforçantes présents dans la composition qui ne sont pas sous la forme de masterbatch, ainsi que les additifs autres que le système de réticulation.

La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandrée par exemple sous la forme d'une feuille ou d'une plaque, notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée sous la forme d'un profilé de caoutchouc utilisable par exemple couche intérieure.

B) Préparation des éléments centimétriques

Les éléments centimétriques peuvent être fabriqués dans des mélangeurs appropriés, selon des procédés bien connus de l'homme du métier. Par exemple, dans une première étape le matériau thermoplastique, généralement sous forme de granulé est introduit dans un mélangeur et est travaillé ou malaxé à une température supérieure à son point de ramollissement, en générale à une température supérieure à 10°C de la température de fusion ou de la température de transition vitreuse du thermoplastique.

Dans une seconde étape le matériau thermoplastique est refroidi à une température inférieure à son point de ramollissement et extrudé ou calandré sous forme d'une feuille ou d'une plaque qui est ensuite découpé de manière à obtenir des éléments centimétrique de formes et dimensions souhaités.

C) Préparation de la couche étanche composite

L'introduction des éléments centimétriques dans le matériau élastomérique de la couche étanche composite peut être réalisée selon divers procédés connus, par exemple par la mise en place des éléments centimétriques entre deux couches de matériau élastomérique. Les éléments centimétriques peuvent par exemple être disposés manuellement selon deux plans sur une première couche de matériaux élastomérique, notamment de manière à recouvrir entre 80 et 100% de la surface de la couche de matériau élastomérique avec un taux de chevauchement compris dans un domaine allant de 10 à 100%. Puis la première couche élastomérique, préalablement recouverte des éléments centimétriques peut être recouverte d'une seconde couche de matériau élastomérique, identique ou différente de la première couche élastomérique. De manière avantageuse, une couche de matériau élastomérique peut être disposée entre les deux plans formés par les éléments centimétriques.

II. BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

- la Figure 1 représente de manière très schématique une coupe radiale d'un bandage pneumatique conforme à l'invention ;
- la Figure 2A et 2B représentent des schémas d'une couche étanche composite 1 conforme à la présente invention dans laquelle les éléments centimétrique 3 sont disposés dans un matériau élastomérique 2, parallèlement à la surface de la couche étanche composite. « a » représente l'épaisseur de la couche étanche composite et « b » représente l'épaisseur de découplage entre les deux plans sur lesquels sont disposés les éléments centimétriques. Sur la Figure 2B, les éléments centimétriques sont accolés, c'est-à-dire que l'épaisseur de découplage est nulle.

III. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

La couche étanche composite précédemment décrite est avantageusement utilisable dans les bandages pneumatiques de tous types de véhicules, en particulier véhicules tourisme ou véhicules industriels tels que Poids-lourd.

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

Ce bandage pneumatique 1 comporte un sommet 2 renforcé par une armature de sommet ou ceinture 6, deux flancs 3 et deux bourrelets 4, chacun de ces bourrelets 4

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

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

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

Contrairement à un bandage pneumatique conventionnel utilisant une composition à base de caoutchouc butyl, le pneumatique comprenant une couche étanche composite conforme à l'invention utilise dans cet exemple, comme couche 10 étanche composite, une composition élastomère comportant un élastomère SIBS (« Sibstar 102T » avec un taux de styrène d'environ 15%, une Tg d'environ - 65°C et une Mn d'environ 90 000 g/mol) étendu par exemple avec une huile PIB (par exemple 40 pce d'huile « Dynapak Poly 190 » - Mn de l'ordre de 1000 g/mol), ainsi des éléments centimétriques.

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

Dans le premier cas (*i.e.*, avant cuisson du bandage pneumatique), la couche étanche composite est simplement appliquée de façon conventionnelle à l'endroit souhaité, pour formation de la couche 10. La vulcanisation est ensuite effectuée classiquement. Les élastomères TPS supportent bien les contraintes liées à l'étape de vulcanisation.

Une variante de fabrication avantageuse, pour l'homme du métier des bandages pneumatiques, consistera par exemple au cours d'une première étape, à déposer à plat la couche étanche composite directement sur un tambour de confection, sous la forme d'une couche (*"skim"*) d'épaisseur adaptée, avant de recouvrir cette dernière avec le reste de la structure du bandage pneumatique, selon des techniques de fabrication bien connues de l'homme du métier.

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

III.1 Tests d'étanchéité

Dans les exemples qui suivent, les propriétés d'étanchéité ont tout d'abord été analysées sur des éprouvettes de compositions à base de caoutchouc butyl d'une part, d'élastomère TPS d'autre part et avec des éléments centimétriques.

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

Des couches A0, A1 et A2 de 1 mm d'épaisseur ont été fabriquées à partir des compositions détaillées dans le tableau 1 ci-dessous.

La couche témoin A0 est fabriquée par partir d'une composition conventionnelle pour couche intérieure, à base de caoutchouc butyl et de noir de carbone.

La couche témoin A1 est fabriquée par partir d'une composition à base d'un matériau élastomérique et ne diffère de la composition de la couche A2 ci-après qu'en ce qu'elle ne comprend pas d'éléments centimétriques.

La couche A2 fabriquée par partir d'une composition conforme à la présente invention. Elle comprend un matériau élastomérique et des éléments centimétriques en matériau thermoplastique.

Tableau 1 : formulation couche intérieure (en pce)

	A0 témoin	A1 témoin	A2
Élastomère butyl (1)	100	-	-
Matériau élastomérique : SIBS (2)	-	100	100
Huile PIB (3)	-	67	67
Noir de carbone (N772)	50	-	-
Oxyde de zinc	1,5	-	-
Acide stéarique	1,5	-	-
Sulfénamide	1,2	-	-
Soufre	1,5	-	-
Eléments centimétriques (4)	Non	Non	Oui
Epaisseur totale	1 mm	1 mm	1 mm

(1) polyisobutylène bromé « BROMOBUTYL 2222 » commercialisé par Exxon Chemical Co

(2) SIBS Sibstar 102T commercialisé par Kaneka

(3) Huile PIB Indopol H1200 commercialisé par Ineos Oligomer

(4) Eléments centimétriques en polyamide 6 (référence Capran 75 commercialisé par Honeywell) de 20 µm d'épaisseur et de dimension de 1,5 cm x 1,5 cm ; répartis sur l'ensemble de la surface de la couche et présentent un taux de recouvrement de 25%

L'étanchéité des trois couches étanches a été mesurée selon le protocole décrit ci-dessus. Les coefficients d'étanchéité et l'étanchéité relative par rapport à la couche A0 sont présentés dans le tableau 2 ci-dessous

Tableau 2

	A0 témoin	A1 témoin	A2
Coefficient d'étanchéité K (10^{-17} $m^4.N^{-1}.s^{-1}$)	2,8	4,82	0,88
Etanchéité relative (base 100)	100	58	318

La couche A2 conforme à la présente invention montre un gain significatif en étanchéité mesurée en éprouvette laboratoire par rapport aux couches à base de composition butyl classiquement utilisées.

III.2 Tests en bandage pneumatique

A la suite des tests de laboratoire ci-dessus, des bandages pneumatiques B0, B1 et B2, du type pour véhicule tourisme (dimension 195/65 R15), ont été fabriqués, leur paroi intérieure étant recouverte respectivement par une couche étanche à l'air A0, A1 ou A2 (posée sur tambour de confection, avant fabrication du reste du pneumatique). Puis, les pneumatiques ont été vulcanisés.

L'étanchéité des bandages a été mesurée (perte de pression à 20°C après 4 semaines, pression initiale : 2,5 bars). Les résultats de ces pertes de pression sont présentés sous la forme d'étanchéité relative par rapport au bandage B0. Ils sont tout à fait en accord avec les résultats laboratoires effectués sur les compositions étanches comme le montre le tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3

	B0 témoin	B1 témoin	B2
Etanchéité relative (base 100)	100	*	208

* non mesuré en raison des résultats très négatifs mesurés en laboratoire

En conclusion, l'invention offre aux concepteurs de bandages pneumatiques l'opportunité de réduire l'hystérèse des couches d'étanchéité de manière très sensible, et donc la consommation de carburant des véhicules automobiles équipés de tels bandages, tout en assurant une étanchéité supérieure à celle obtenue avec une couche étanche à l'air conventionnelle en caoutchouc butyl et en ayant une bonne déformabilité.

REVENDICATIONS

1. Couche étanche composite comprenant :

(i) un matériau élastomérique comprenant au moins, à titre de seul élastomère ou d'élastomère majoritaire en poids, un élastomère thermoplastique styrénique (« TPS »), et

(ii) des éléments centimétriques en un matériau thermoplastique, les éléments centimétriques :

- étant disposés à l'intérieur du matériau élastomérique, parallèlement ou sensiblement parallèle à la surface de la couche étanche composite,
- présentant un taux de chevauchement allant de 10 à 100%,
- ayant une épaisseur comprise entre 10 et 100 µm, une surface comprise entre 0,5 et 10 cm^2, et
- recouvrant une surface correspondant de 80 à 100% de la surface de la couche étanche composite.

2. Couche étanche composite selon la revendication 1, dans laquelle l'élastomère thermoplastique styrénique comporte un bloc élastomère polyisobutylène.

3. Couche étanche composite selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle l'élastomère thermoplastique styrénique est un copolymère à blocs styrénique et isobutylène.

4. Couche étanche composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle l'élastomère thermoplastique styrénique est un copolymère tribloc styrène / isobutylène / styrène.

5. Couche étanche composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle le matériau élastomérique comprend un élastomère différent de l'élastomère thermoplastique styrénique choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes de synthèse, le caoutchouc naturel, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

6. Couche étanche composite selon la revendication 5, dans laquelle le taux d'élastomère différent de l'élastomère thermoplastique styrénique est compris dans un domaine allant de plus de 0 à 50 pce, de préférence de plus de 0 à 20 pce.

7. Couche selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle le taux d'élastomère thermoplastique styrénique dans ladite composition est de 100 pce.

8. Couche étanche composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle le matériau élastomérique comporte en outre une huile d'extension.

9. Couche étanche composite selon la revendication 8, dans laquelle l'huile d'extension est une huile polybutène, de préférence une huile polyisobutylène.

10. Couche étanche composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans laquelle le matériau thermoplastique est choisi dans le groupe constitué par les polyoléfines, les polymères vinyliques chlorés, les polystyrènes, les polyamides, les polyesters, les copolymères d'éthylène et d'alcool vinylique, les polyacrylates, les polyacétals et leurs mélanges, de préférence le matériau thermoplastique est un polyamide.

11. Couche étanche composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans laquelle les éléments centimétriques présentent un taux de chevauchement compris entre 10 et 80%, de préférence entre 30 et 60%.

12. Couche étanche composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans laquelle les éléments centimétriques ont une épaisseur comprise entre 10 et 50 µm, de préférence entre 10 et 30 µm.

13. Couche étanche composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans laquelle les éléments centimétriques ont une surface comprise entre 2 et 6 cm^2, de préférence entre 2 et 4 cm^2.

14. Couche étanche composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans laquelle le rapport de la surface sur l'épaisseur des éléments centimétriques est compris entre 5.10^3 et 10^6 de préférence entre 10^5 et 10^6.

15. Couche étanche composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans laquelle la surface des éléments centimétriques a la forme d'un parallélogramme, de préférence d'un rectangle ou d'un losange.

16. Couche étanche composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, dans laquelle les éléments centimétriques sont répartis sur au moins deux plans parallèles ou sensiblement parallèles à la surface de la couche.

17. Couche étanche composite selon la revendication 16, dans laquelle la distance entre chacun des au moins deux plans est compris dans un domaine allant de 0 à 500 µm, de préférence de de 100 à 500 µm.

18. .Couche étanche composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, dans laquelle l'épaisseur du matériau élastomérique est comprise dans un domaine allant de 0,04 à 9,98 mm.

19. Couche étanche composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, ayant a une épaisseur comprise entre 0,1 mm et 10 mm, de préférence comprise entre 0,5 et 2 mm.

20. Pneumatique pourvu d'une couche étanche composite telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 19.

21. Pneumatique selon la revendication 20, dans lequel la couche étanche composite étant disposée sur la paroi intérieure du pneumatique.

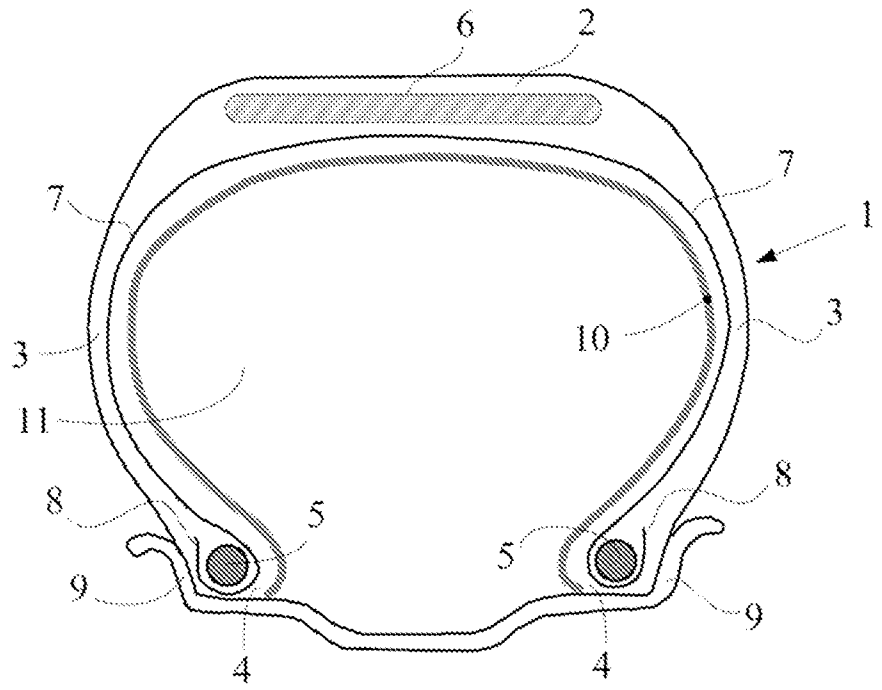
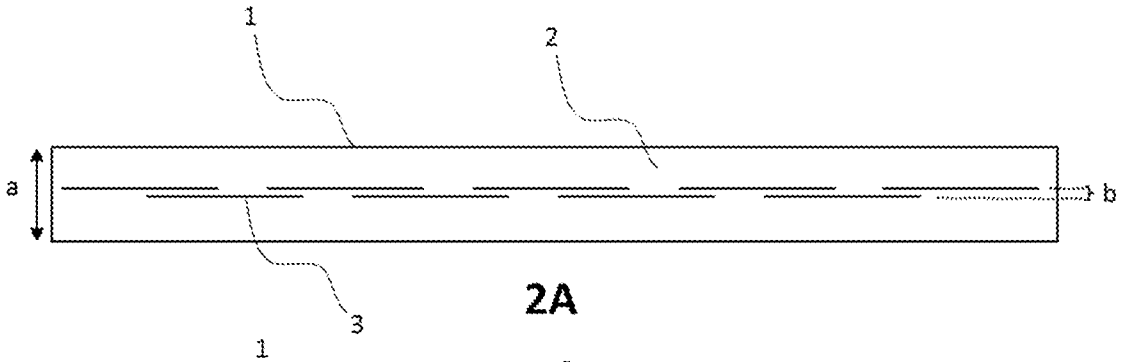
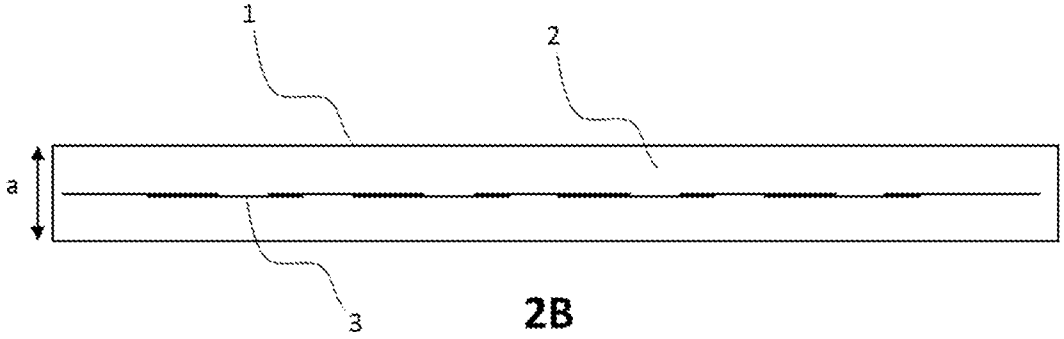


Figure 1



2A



2B

Figure 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2016/053443

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B60C1/00 B60C5/14 C08L53/02 C08K5/01 C08K7/02
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 C08L C08K

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	WO 2008/145277 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; LESAGE PIERRE [FR]; C) 4 December 2008 (2008-12-04) cited in the application the whole document	1-21
A	FR 2 918 669 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 16 January 2009 (2009-01-16) the whole document	1-21
A	WO 2011/009910 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; ABAD VINCENT [FR]; CU) 27 January 2011 (2011-01-27) the whole document	1-21

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] 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
14 March 2017	27/03/2017

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	Iraegui Retolaza, E

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2016/053443

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 948 320 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 28 January 2011 (2011-01-28) the whole document -----	1-21

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2016/053443

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2008145277 A1	04-12-2008	BR PI0812059 A2	18-11-2014
		EA 200971110 A1	30-06-2010
		FR 2916680 A1	05-12-2008
		KR 20100028058 A	11-03-2010
		WO 2008145277 A1	04-12-2008
FR 2918669 A1	16-01-2009	AT 524330 T	15-09-2011
		BR PI0813539 A2	23-12-2014
		CN 101754866 A	23-06-2010
		EA 201070126 A1	30-08-2010
		EP 2167328 A1	31-03-2010
		FR 2918669 A1	16-01-2009
		JP 5432135 B2	05-03-2014
		JP 2010532801 A	14-10-2010
		KR 20100044838 A	30-04-2010
		US 2010263778 A1	21-10-2010
		WO 2009007064 A1	15-01-2009
WO 2011009910 A1	27-01-2011	BR 112012001572 A2	09-08-2016
		FR 2948376 A1	28-01-2011
		JP 2012533670 A	27-12-2012
		US 2012149822 A1	14-06-2012
		WO 2011009910 A1	27-01-2011
FR 2948320 A1	28-01-2011	CN 102482480 A	30-05-2012
		EP 2459645 A1	06-06-2012
		FR 2948320 A1	28-01-2011
		JP 2013500366 A	07-01-2013
		US 2012156400 A1	21-06-2012
		WO 2011012529 A1	03-02-2011

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2016/053443

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. B60C1/00 B60C5/14 C08L53/02 C08K5/01 C08K7/02
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 C08L C08K

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	WO 2008/145277 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; LESAGE PIERRE [FR]; C) 4 décembre 2008 (2008-12-04) cité dans la demande le document en entier	1-21
A	FR 2 918 669 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 16 janvier 2009 (2009-01-16) le document en entier	1-21
A	WO 2011/009910 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; ABAD VINCENT [FR]; CU) 27 janvier 2011 (2011-01-27) le document en entier	1-21

-/--

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

[X] 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
14 mars 2017	27/03/2017

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	Iraegui Retolaza, E

1

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 948 320 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 28 janvier 2011 (2011-01-28) le document en entier -----	1-21

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2016/053443

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2008145277 A1	04-12-2008	BR PI0812059 A2	18-11-2014
		EA 200971110 A1	30-06-2010
		FR 2916680 A1	05-12-2008
		KR 20100028058 A	11-03-2010
		WO 2008145277 A1	04-12-2008
FR 2918669 A1	16-01-2009	AT 524330 T	15-09-2011
		BR PI0813539 A2	23-12-2014
		CN 101754866 A	23-06-2010
		EA 201070126 A1	30-08-2010
		EP 2167328 A1	31-03-2010
		FR 2918669 A1	16-01-2009
		JP 5432135 B2	05-03-2014
		JP 2010532801 A	14-10-2010
		KR 20100044838 A	30-04-2010
		US 2010263778 A1	21-10-2010
		WO 2009007064 A1	15-01-2009
WO 2011009910 A1	27-01-2011	BR 112012001572 A2	09-08-2016
		FR 2948376 A1	28-01-2011
		JP 2012533670 A	27-12-2012
		US 2012149822 A1	14-06-2012
		WO 2011009910 A1	27-01-2011
FR 2948320 A1	28-01-2011	CN 102482480 A	30-05-2012
		EP 2459645 A1	06-06-2012
		FR 2948320 A1	28-01-2011
		JP 2013500366 A	07-01-2013
		US 2012156400 A1	21-06-2012
		WO 2011012529 A1	03-02-2011