

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 030 558

21 N° d'enregistrement national : 14 62954

51 Int Cl⁸ : C 09 J 153/00 (2016.01), C 09 J 5/06, B 60 C 1/00

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 19.12.14.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 24.06.16 Bulletin 16/25.

56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite par actions — FR et MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. Société anonyme — CH.

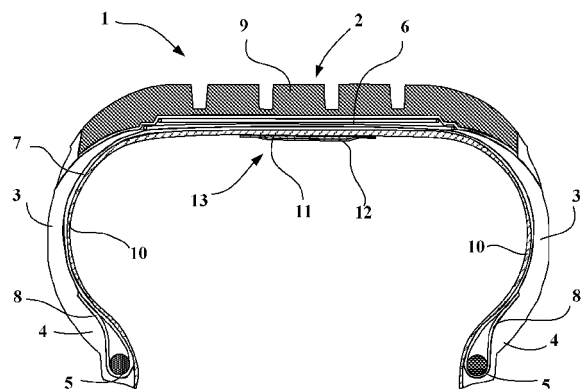
72 Inventeur(s) : CUSTODERO EMMANUEL, LEMAL VINCENT et GAUTHIER CATHERINE.

73 Titulaire(s) : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite par actions, MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. Société anonyme.

74 Mandataire(s) : MANUF FSE PNEUMATIQUES MICHELIN Société en commandite par actions.

54 PNEUMATIQUE PRET A RECEVOIR UN ORGANE A SA SURFACE.

57 Pneumatique comportant une surface intérieure et/ou extérieure avec une zone d'accueil, une couche adhésive disposée sur ladite zone d'accueil et un film de protection disposé sur ladite couche adhésive, caractérisé en ce que ladite couche adhésive est à base d'un élastomère thermoplastique à blocs (TPE) comportant un bloc élastomère à base d'un élastomère diénique comportant un taux molaire (ou massique) d'insaturations supérieur à 10%.



FR 3 030 558 - A1



- 1 -

PNEUMATIQUE PRET A RECEVOIR UN ORGANE A SA SURFACE

Domaine de l'invention

5 [0001] La présente invention est relative aux pneumatiques, et plus particulièrement aux pneumatiques prêts à recevoir un organe, par exemple électronique, fixé à leur surface intérieure et/ou extérieure.

État de la technique

10 [0002] Le développement récent des systèmes de surveillance des pneumatiques d'un véhicule en roulage (en anglais « Tire Pressure Monitoring Systems » ou « TPMS ») est limité par la difficulté de fixer de façon rapide et durable un objet à la surface d'un pneumatique.

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

[0004] Ce document ne donne aucune indication quant à la nature des matériaux thermoplastiques utilisables.

Description brève de l'invention

[0005] L'invention a pour objet un pneumatique similaire caractérisé en ce que la composition de la couche adhésive est à base d'un élastomère thermoplastique à blocs (TPE) comportant un bloc élastomère diénique avec un taux molaire de motifs diéniques relativement
5 à l'ensemble des motifs du bloc élastomère supérieur à 10 %.

[0006] L'utilisation d'une telle couche adhésive a l'avantage de permettre une co-réticulation de la couche adhésive et du matériau caoutchouteux de la surface du pneumatique, surface intérieure ou extérieure, lors de la vulcanisation du pneumatique grâce à la présence des doubles liaisons présentes dans les élastomères diéniques. La couche adhésive est ainsi liée de
10 façon stable et durable par co-réticulation à la surface du pneumatique et permet de s'affranchir de la présence d'un tissu.

[0007] L'invention a aussi pour objet un organe destiné à être fixé à la surface d'un pneumatique caractérisé en ce que cet organe comprend une couche de fixation dont la composition est à base d'un élastomère thermoplastique à blocs et telle que la force de pelage
15 après mise en joint à une température au-delà des températures de ramollissement des couches adhésive et de fixation est supérieure à 2 N/mm à 60°C.

[0008] Selon un mode de réalisation préférentiel, le bloc thermoplastique de l'élastomère thermoplastique de la couche de fixation est de même nature que le bloc thermoplastique de l'élastomère thermoplastique à blocs de la composition de la couche adhésive de la zone
20 d'accueil du pneumatique.

[0009] Et selon un mode de réalisation très préférentiel, le TPE de la couche de fixation est identique au TPE de la couche adhésive.

[0010] Les solutions de collage ainsi développées sont respectueuses de l'environnement et n'utilisent pas de réticulation chimique irréversible.

25 [0011] De plus, ce mode de fixation procure une grande liberté quant à la géométrie et les fonctions de l'organe du fait de la fixation post vulcanisation.

- 3 -

[0012] L'organe peut être un boîtier apte à recevoir un dispositif électronique.

[0013] L'organe peut aussi être un dispositif électronique.

[0014] Il peut aussi être notamment un marquage ou une décoration.

[0015] L'invention a aussi pour objet un ensemble comprenant un pneumatique avec un
5 organe fixé à sa surface par la couche adhésive liée à la couche de fixation.

[0016] Un autre objet de l'invention est un procédé de fixation d'un organe avec une couche
de fixation à la surface d'un pneumatique avec une couche adhésive protégée par un film de
protection disposée sur une zone d'accueil, dans lequel :

- on retire tout ou partie du film de protection ;
- 10 - on porte lesdites couche adhésive et couche de fixation à une température supérieure aux
températures de ramollissement ou Tg (ou Tf, le cas échéant) desdits élastomères
thermoplastiques à blocs ; et
- on met en contact en appliquant une pression la couche de fixation et la couche adhésive.

[0017] La fixation de l'organe est ainsi réalisée très rapidement et très simplement. La
15 fixation est effective et durable dès que les températures des couches d'adhésion et de fixation
sont redescendues sous les températures de ramollissement ou Tg (ou Tf, le cas échéant) des
TPE. Elle a aussi l'avantage d'être totalement réversible.

Description détaillée de l'invention

[0018] Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les
20 pourcentages (%) indiqués sont des % en masse.

[0019] Par « un » on entend « un ou plusieurs », à titre d'exemple, « un élastomère
thermoplastique » est équivalent à « un ou plusieurs élastomères thermoplastiques ».

[0020] 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).

[0021] Les détails de l'invention seront explicités ci-dessous, par la description dans un premier temps, des constituants spécifiques du pneumatique selon l'un des objets de l'invention, puis par la description du mode de fabrication du pneumatique et des tests de caractérisation réalisés.

[0022] Le pneumatique selon l'invention a pour caractéristiques essentielles d'être pourvu à une zone d'accueil donnée de sa surface d'une couche adhésive comportant un élastomère thermoplastique et protégée par un film de protection tels que définis ci-après.

10 Élastomère thermoplastique (TPE)

[0023] Les élastomères thermoplastiques (en abrégé « TPE ») ont une structure intermédiaire entre polymères thermoplastiques et élastomères. Ce sont des copolymères à blocs, constitués de blocs rigides, thermoplastiques, reliés par des blocs souples, élastomères.

[0024] L'élastomère thermoplastique utilisé pour la mise en œuvre de l'invention est un copolymère à blocs dont la nature chimique des blocs thermoplastiques et élastomères peut varier.

Structure du TPE

[0025] La masse moléculaire moyenne en nombre (notée M_n) du TPE est préférentiellement inférieure à 500 000 g/mol, plus préférentiellement inférieure à 400 000 g/mol. En effet, une masse M_n trop élevée peut être pénalisante pour le collage de l'organe ou pour la mise en œuvre du TPE. En ce qui concerne la valeur minimale on a constaté que la présence de faibles masses M_n (inférieures à 30 000 g/mol) peut être favorable au collage du capteur. Cela peut être obtenu par un TPE dont la distribution de masses moléculaires M_n est large, ou par le mélange de plusieurs TPE de masses moléculaires adaptées.

[0026] La masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) de l'élastomère TPE est déterminée de manière connue, par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Par exemple dans le cas des

- 5 -

élastomères thermoplastiques styréniques, 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
5 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
10 MILLENIUM ». Les masses molaires moyennes calculées sont relatives à une courbe d'étalonnage réalisée avec des étalons de polystyrène. Les conditions sont adaptables par l'homme du métier.

[0027] Pour être de nature à la fois élastomère et thermoplastique, le TPE doit être composé de blocs suffisamment incompatibles (c'est-à-dire différents du fait de leur masse, de leur polarité
15 ou de leur Tg respectives) pour conserver leurs propriétés propres de bloc élastomère ou thermoplastique.

[0028] Les TPE peuvent être des copolymères avec un petit nombre de blocs (moins de 5, typiquement 2 ou 3), auquel cas ces blocs ont de préférence des masses élevées, supérieures à 15000 g/mol. Ces TPE peuvent être par exemple des mélanges de copolymères diblocs,
20 comprenant un bloc thermoplastique et un bloc élastomère et de copolymères triblocs avec deux segments rigides reliés par un segment souple. Ces mélanges peuvent être majoritairement diblocs ou triblocs. Usuellement on peut avoir un taux de triblocs compris entre 60 et 80 %. Les segments rigides et souples peuvent être disposés linéairement, en étoile ou branchés. Typiquement, chacun de ces segments ou blocs contient souvent au minimum
25 plus de 5, généralement plus de 10 unités de base (par exemple unités styrène et unités butadiène pour un copolymère blocs styrène/ butadiène/ styrène).

[0029] Les TPE peuvent aussi comprendre un grand nombre de blocs (plus de 30, typiquement de 50 à 500) plus petits, auquel cas ces blocs ont de préférence des masses peu élevées, par exemple de 500 à 5000 g/mol, ces TPE seront appelés TPE multiblocs par la suite, et sont un enchaînement blocs élastomères – blocs thermoplastiques.

5 [0030] Selon une première variante, le TPE se présente sous une forme linéaire. Par exemple, le TPE est un mélange de copolymère diblocs : bloc thermoplastique / bloc élastomère et de copolymère triblocs : bloc thermoplastique / bloc élastomère / bloc thermoplastique, c'est-à-dire un bloc élastomère central et de deux blocs thermoplastiques terminaux, à chacune des deux extrémités du bloc élastomère. Également, le TPE multiblocs peut être un enchaînement
10 linéaire de blocs élastomères – blocs thermoplastiques. Les TPE selon cette variante sont favorables pour une bonne adhésion de l'organe.

[0031] Selon une autre variante de l'invention, le TPE utile pour les besoins de l'invention se présente sous une forme étoilée à au moins trois branches. Par exemple, le TPE peut alors se composer d'un bloc élastomère étoilé à au moins trois branches et d'un bloc thermoplastique,
15 situé à l'extrémité de chacune des branches du bloc élastomère. Le nombre de branches de l'élastomère central peut varier, par exemple de 3 à 12, et de préférence de 3 à 6. Cette variante de TPE est favorable pour une bonne tenue en température.

[0032] Selon une autre variante de l'invention, le TPE se présente sous une forme branchée ou dendrimère. Le TPE peut alors se composer d'un bloc élastomère branché ou dendrimère et
20 d'un bloc thermoplastique, situé à l'extrémité des branches du bloc élastomère dendrimère.

Nature des blocs élastomères

[0033] Les blocs élastomères du TPE pour les besoins de l'invention, peuvent être tous les élastomères diéniques insaturés 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
25 0°C et très préférentiellement inférieure à -10°C. De manière préférentielle également, la Tg bloc élastomère du TPE est supérieure à -100°C.

[0034] Par élastomère (ou indistinctement caoutchouc) « diénique », doit être compris de manière connue un (ou plusieurs) élastomère constitué au moins en partie (i.e., un homopolymère ou un copolymère) d'unités monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

- 5 [0035] Ces élastomères diéniques peuvent être classés dans deux catégories : « insaturés » ou « saturés ». On entend en général par « essentiellement insaturé », un élastomère diénique issu au moins en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux d'insaturations ou de motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 10% (% en moles) ; c'est ainsi que des élastomères diéniques tels que les caoutchoucs butyle n'entrent pas dans la
- 10 définition précédente et peuvent être notamment qualifiés d'élastomères diéniques « saturés » (taux molaire de motifs d'origine diénique faible ou très faible, par exemple de l'ordre de 4 %, toujours inférieur à 10 %). Dans la catégorie des élastomères diéniques « insaturés » utilisables pour l'invention, on entend ainsi tous les élastomères diéniques ayant un taux molaire d'insaturations ou de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) supérieur à 10
- 15 % et en particulier les élastomères diéniques « fortement insaturés », c'est-à-dire les élastomères diéniques ayant un taux molaire d'insaturations ou de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50%.

[0036] On entend plus particulièrement par élastomère diénique insaturé susceptible d'être utilisé dans les blocs élastomères conformes à l'invention :

- 20 (a) tout homopolymère d'un monomère diène conjugué, notamment tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone ; et
- (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
- 25 carbone.

[0037] Dans le cas de copolymères du type (b), ceux-ci contiennent de 20 à 99% en poids d'unités diéniques et de 1 à 80% en poids d'unités vinylaromatique.

[0038] À 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.

5 [0039] À titre de composés vinylaromatiques conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène.

[0040] Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, les blocs élastomères du TPE
10 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 d'élastomères et une tenue mécanique suffisante et compatible avec l'utilisation comme couche adhésive pour la fixation d'un organe à la surface d'un pneumatique.

15 [0041] Le bloc élastomère peut également être un bloc comprenant plusieurs types de monomères éthyléniques, diéniques ou styréniques tels que définis ci-dessus.

[0042] Le bloc élastomère peut également être constitué de plusieurs blocs élastomères tels que définis ci-dessus.

[0043] La microstructure des élastomères est déterminée par analyse RMN ¹H, supplée par
20 l'analyse RMN ¹³C lorsque la résolution des spectres RMN du ¹H ne permet pas l'attribution et la quantification de toutes les espèces. Les mesures sont réalisées à l'aide d'un spectromètre RMN BRUKER 500MHz à des fréquences de 500.43 MHz pour l'observation du proton et 125.83MHz pour l'observation du carbone.

[0044] Pour les mesures sur des mélanges ou des élastomères non solubles mais ayant la
25 capacité de gonfler dans un solvant, est utilisée une sonde HRMAS 4mm z-grad permettant

d'observer le proton et le carbone en mode découplé du proton. Les spectres sont acquis à des vitesses de rotation de 4000Hz à 5000Hz.

[0045] Pour les mesures sur des élastomères solubles, est utilisée une sonde RMN liquide permettant d'observer le proton et le carbone en mode découplé du proton.

- 5 **[0046]** La préparation des échantillons non solubles est faite dans des rotors remplis avec le matériau analysé et un solvant deutéré permettant le gonflement, en général du chloroforme deutéré (CDCl₃). Le solvant utilisé doit toujours être deutéré et sa nature chimique peut être adaptée par l'homme du métier. Les quantités de matériau utilisées sont ajustées de façon à obtenir des spectres avec une sensibilité et une résolution suffisante.
- 10 **[0047]** Les échantillons solubles sont mis en solution dans un solvant deutéré (environ 25mg d'élastomère dans 1mL), en général du chloroforme deutéré (CDCl₃). Le solvant ou coupage de solvant utilisé doit toujours être deutéré et sa nature chimique peut être adaptée par l'homme du métier.
- [0048]** Dans les deux cas (échantillon soluble ou échantillon gonflé):
- 15 **[0049]** Pour la RMN du proton est utilisée une séquence simple impulsion de 30°. La fenêtre spectrale est réglée pour observer l'ensemble des raies de résonances appartenant aux molécules analysées. Le nombre d'accumulation est réglé afin d'obtenir un rapport signal sur bruit suffisant pour la quantification de chaque motif. Le délai de recyclage entre chaque impulsion est adapté pour obtenir une mesure quantitative.
- 20 **[0050]** Pour la RMN du carbone est utilisée une séquence simple impulsion 30° avec un découplage du proton uniquement pendant l'acquisition pour éviter les effets « Overhauser Nucléaire » (NOE) et rester quantitatif. La fenêtre spectrale est réglée pour observer l'ensemble des raies de résonances appartenant aux molécules analysées. Le nombre d'accumulation est réglé afin d'obtenir un rapport signal sur bruit suffisant pour la
- 25 quantification de chaque motif. Le délai de recyclage entre chaque impulsion est adapté pour obtenir une mesure quantitative.

[0051] Les mesures sont réalisées à 25°C.

Nature des blocs thermoplastiques

[0052] On utilisera pour la définition des blocs thermoplastiques la caractéristique de température de transition vitreuse (Tg) du bloc rigide thermoplastique. Cette caractéristique est bien connue de l'homme du métier. Elle permet notamment de choisir la température de mise en œuvre industrielle (transformation). Dans le cas d'un polymère (ou d'un bloc de polymère) amorphe, la température de mise en œuvre est choisie sensiblement supérieure à la Tg du bloc thermoplastique. Dans le cas spécifique d'un polymère (ou d'un bloc de polymère) semi-cristallin, on peut observer une température de fusion alors supérieure à la température de transition vitreuse. Dans ce cas, c'est plutôt la température de fusion (Tf) qui permet de choisir la température de mise en œuvre du polymère (ou bloc de polymère) considéré. Ainsi, par la suite, lorsqu'on parlera de « Tg (ou Tf, le cas échéant) », il faudra considérer qu'il s'agit de la température utilisée pour choisir la température de mise en œuvre.

[0053] On peut aussi considérer la température de ramollissement des TPE. Cette température de ramollissement est proche de la température de mise en œuvre. Pour la déterminer, on peut, par exemple, soumettre un échantillon à une contrainte de compression fixe, placer l'échantillon dans un four permettant de réaliser une rampe de température de l'ambiante à une température donnée, de l'ordre de la température maximale de cuisson (exemple : 180°C), avec une cinétique donnée pendant laquelle on enregistre la déformation de l'échantillon. Les résultats se présentent sous forme de courbe de déformation de l'échantillon en fonction de la température ; on considère usuellement la température de ramollissement comme celle pour laquelle le matériau présente une diminution de son épaisseur de 10%.

[0054] Pour les besoins de l'invention, les élastomères TPE comprennent un ou plusieurs bloc(s) thermoplastique(s) ayant de préférence une Tg (ou Tf, le cas échéant) supérieure ou égale à 60°C et constitué(s) à partir de monomères polymérisés. Préférentiellement, ce bloc thermoplastique a une Tg (ou Tf, le cas échéant) comprise dans un domaine variant de 60°C à

250°C. De préférence, la Tg (ou Tf, le cas échéant) de ce bloc thermoplastique est préférentiellement de 80°C à 200°C, plus préférentiellement de 100°C à 180°C.

[0055] La proportion des blocs thermoplastiques par rapport au TPE, tel que défini pour la mise en œuvre de l'invention, est déterminée d'une part par les propriétés de thermoplasticité que doit présenter ledit copolymère. Les blocs thermoplastiques ayant une Tg (ou Tf, le cas échéant) supérieure ou égale à 60°C sont préférentiellement présents dans des proportions suffisantes pour préserver le caractère thermoplastique de l'élastomère selon l'invention. Le taux minimum de blocs thermoplastiques ayant une Tg (ou Tf, le cas échéant) supérieure ou égale à 60°C dans le TPE peut varier en fonction des conditions d'utilisation du copolymère.

10 D'autre part, la capacité du TPE à se déformer lors de la préparation du pneu peut également contribuer à déterminer la proportion des blocs thermoplastiques ayant une Tg (ou Tf, le cas échéant) supérieure ou égale à 60°C.

[0056] Les blocs thermoplastiques ayant une Tg (ou Tf, le cas échéant) supérieure ou égale à 60°C peuvent être constitués à partir de monomères polymérisés de diverses natures, notamment, ils peuvent constituer les blocs suivants ou leurs mélanges :

15

- les polyoléfines (polyéthylène, polypropylène) ;
- les polyuréthanes ;
- les polyamides ;
- les polyesters ;

20

- les polyacétals ;
- les polyéthers (polyoxyde d'éthylène, polyphénylène éther) ;
- les polysulfures de phénylène ;
- les polyfluorés (FEP, PFA, ETFE) ;
- les polystyrènes (détaillés ci-dessous) ;

25

- les polycarbonates ;
- les polysulfones ;
- le polyméthylméthacrylate

- le polyétherimide
- les copolymères thermoplastiques tels que le copolymère acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS).

[0057] Les blocs thermoplastiques ayant une Tg (ou Tf, le cas échéant) supérieure ou égale à
5 60°C peuvent aussi être obtenus à partir de monomères choisis parmi les composés suivants et leurs mélanges :

- l'acénaphthylène : l'homme de l'art pourra par exemple se référer à l'article de Z. Fodor et J.P. Kennedy, Polymer Bulletin 1992 29(6) 697-705 ;
- l'indène et ses dérivés tels que par exemple le 2-méthylindène, le 3-méthylindène, le 4-
10 méthylindène, les diméthyl-indène, le 2-phénylindène, le 3-phénylindène et le 4-phénylindène ; l'homme de l'art pourra par exemple se référer au document de brevet US4946899, par les inventeurs Kennedy, Puskas, Kaszas et Hager et aux documents J. E. Puskas, G. Kaszas, J.P. Kennedy, W.G. Hager Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry (1992) 30, 41 et J.P. Kennedy, N. Meguriya, B. Keszler, Macromolecules (1991)
15 24(25), 6572-6577 ;
- l'isoprène, conduisant alors à la formation d'un certain nombre d'unités polyisoprène 1,4-trans et d'unités cyclisées selon un processus intramoléculaire ; l'homme de l'art pourra par exemple se référer aux documents G. Kaszas, J.E. Puskas, J.P. Kennedy Applied Polymer Science (1990) 39(1) 119-144 et J.E. Puskas, G. Kaszas, J.P. Kennedy, Macromolecular
20 Science, Chemistry A28 (1991) 65-80.

[0058] Les polystyrènes sont obtenus à partir de monomères styréniques. Par monomère styrénique doit être entendu dans la présente description tout monomère comprenant du styrène, non substitué comme substitué ; parmi les styrènes substitués peuvent être cités par
25 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.

[0059] Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le taux pondéral de styrène, dans l'élastomère TPE, 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 adhésive peut être affectée. Pour ces raisons, le taux de styrène est plus préférentiellement compris entre 10% et 40%.

[0060] Selon une variante de l'invention, le monomère polymérisé tel que défini ci-dessus peut être copolymérisé avec au moins un autre monomère de manière à former un bloc thermoplastique ayant une Tg (ou Tf, le cas échéant) telle que définie ci-dessus.

[0061] À titre d'illustration, cet autre monomère susceptible de copolymériser avec le monomère polymérisé, peut être choisi parmi les monomères diènes, plus particulièrement, les monomères diènes conjugués ayant 4 à 14 atomes de carbone, et les monomères de type vinylaromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone, tels qu'ils sont définis dans la partie concernant le bloc élastomère.

[0062] Selon l'invention, les blocs thermoplastiques du TPE présentent au total, une masse moléculaire moyenne en nombre ("Mn") allant de 5 000 g/mol à 150 000g/mol, de manière à conférer au TPE de bonnes propriétés élastomériques et une tenue mécanique suffisante et compatible avec l'utilisation comme couche adhésive pour la fixation d'un organe à la surface d'un pneumatique.

[0063] Le bloc thermoplastique peut également être constitué de plusieurs blocs thermoplastiques tels que définis ci-dessus.

Exemples de TPE

[0064] Le TPE de la couche adhésive du pneumatique selon l'invention est un copolymère dont la partie élastomère est insaturée, et qui comporte des blocs diènes et avantageusement des blocs styrènes, ces blocs diènes étant en particulier des blocs isoprène ou butadiène. Plus
5 préférentiellement, cet élastomère TPE est choisi dans le groupe suivant, constitué de copolymères dibloc, triblocs linéaires ou étoilés : styrène/ butadiène (SB), styrène/ isoprène (SI), styrène/ butadiène/ isoprène (SBI), styrène/ butadiène/ styrène (SBS), styrène/ isoprène/ styrène (SIS), styrène/ butadiène/ isoprène/ styrène (SBIS) et les mélanges de ces copolymères.

10 [0065] Par exemple également, le TPE est un copolymère linéaire ou étoilé dont la partie élastomère comporte une partie saturée et une partie insaturée comme par exemple le styrène/ butadiène/ butylène (SBB), le styrène/ butadiène/ butylène/ styrène (SBBS) ou un mélange de ces copolymères.

[0066] À titre d'exemples d'élastomères TPE commercialement disponibles, on peut citer les
15 élastomères de type SIS commercialisés par Kuraray, sous le nom « Hybrar 5125 », ou commercialisés par Kraton sous le nom de « D1161 » ou encore les élastomères de type SBS linéaire commercialisé par Polimeri Europa sous la dénomination « Europrene SOLT 166 » ou SBS étoilé commercialisés par Kraton sous la dénomination « D1184 ». On peut également citer les élastomères commercialisés par la société Dexco Polymers sous la
20 dénomination de « Vector » (e.g. « Vector 4114 », « Vector 8508 »).

Film de protection

[0067] Le film de protection doit être un film flexible résistant à la chaleur qui doit en plus avoir une adhésion limitée à la couche adhésive pour pouvoir en être décollé. La force de pelage du film de la couche adhésive est de préférence inférieure à 1 N/mm à 20°C.

25 [0068] Ce film permet de protéger la surface de la couche adhésive lors des opérations d'assemblage du pneumatique et sa vulcanisation en moule.

[0069] Il peut notamment être un film thermoplastique. Ce film thermoplastique est avantageusement choisi dans le groupe des polyesters, des polyamides et des films comportant au moins un polymère fluoré. L'homme du métier saura choisir son épaisseur pour obtenir le meilleur compromis entre sa flexibilité et sa résistance mécanique. Cette épaisseur est
5 avantageusement comprise entre 10 et 300 μm .

[0070] La nature du film de protection peut être incompatible avec celle du TPE de la couche adhésive pour obtenir une adhésion limitée appropriée.

[0071] Dans une utilisation préférentielle, ce film est retiré juste avant la mise en place de l'organe à la surface du pneumatique pour éviter toute pollution de la surface de la couche
10 adhésive. Le film a alors l'avantage de protéger la couche adhésive pendant toutes les phases de transport et de stockage des pneumatiques.

[0072] De préférence, la T_g (ou T_f , le cas échéant) du film de protection est supérieure à la température de cuisson du mélange caoutchouteux de la zone d'accueil de la surface du pneumatique. Une température de 200°C permet au film de résister aux températures usuelles
15 de vulcanisation des pneumatiques pour véhicules de tourisme.

[0073] Comme exemple de film polyester, on peut utiliser les films commercialisés sous la marque Mylar avec une épaisseur comprise entre 0,03 et 0,2 mm. Un tel film de polyester a une température de fusion supérieure à 230 °C.

[0074] On peut choisir comme polymères fluorés les copolymères éthylène-propylène fluoré
20 (FEP). Avantageusement, le film comporte un copolymère de tétrafluoroéthylène (TFE) et d'hexafluoropropylène (HFP).

[0075] Ces polymères présentent de remarquables propriétés anti-collantes.

[0076] Un exemple de film adapté est le film A5000 de Aerovac Systemes France. Ce film comporte un copolymère éthylène-propylène fluoré ou FEP. Ce film a une température
25 maximale d'utilisation de l'ordre de 204 °C et a un allongement rupture supérieur à 300%. Son épaisseur est de 25 μm . Ces caractéristiques lui permettent d'être mis en place directement sur

- 16 -

le tambour de confection du bandage pneumatique dans le cas spécifique de zone d'accueil placée à la surface de la gomme intérieure du pneumatique.

[0077] Le tableau suivant indique des exemples de films appropriés pour l'invention.

Dénomination	Fournisseur	nature	épaisseur	T max	allongement
A5000	Aerovac	FEP	25 µm	260 °C	> 300%
A6000	Aerovac	ETFE	12, 15 et 20 µm	230 °C	> 200%
MR Film	Aerovac	PTFE	25 µm	315 °C	> 550 %
FEP100	Dupont	FEP	25 µm	260 °C	> 300%
FEP100	Dupont	FEP	12.5 µm	260 °C	> 300%
Norton FEP 0.001	Saint Gobain	FEP	25 µm	260 °C	> 300%
Norton FEP 0.0005	Saint Gobain	FEP	12.5 µm	260 °C	> 300%
Capran 526	Aerovac	PA 6,6	50 µm	232 °C	300%
Capran 75	Aerovac	PA 6	22 µm		375%
Dartek C917	Dupont	PA 6,6	25 µm		
A2500	Aerovac	PMP	30 µm	200 °C	> 250%

5

[0078] Le film de protection permet de séparer la couche adhésive de tout contact avec le tambour de fabrication du bandage pneumatique puis avec la membrane de cuisson du moule de vulcanisation. La nature incompatible du film de protection relativement à la couche adhésive lui permet d'être retiré de la surface intérieure du bandage pneumatique après la vulcanisation. Le retrait de ce film de protection redonne à la couche adhésive toutes ses propriétés. Le film de protection peut être enlevé sans se déchirer.

10

Composition de la couche adhésive du pneumatique

[0079] La couche adhésive du pneumatique selon l'invention a pour caractéristique essentielle de comporter un élastomère thermoplastique à blocs (TPE).

15 [0080] Le terme « un » doit être entendu comme « au moins un », c'est-à-dire un ou plusieurs élastomères thermoplastiques à blocs. A titre d'exemple, il est avantageux d'utiliser

un mélange de TPE dont l'un a une masse moléculaire en nombre M_n appropriée pour une bonne tenue en température et d'un TPE de faible masse M_n pour favoriser un bon collage entre les couches adhésive du pneumatique et de fixation de l'organe.

5 [0081] Un ou plusieurs élastomères TPE peuvent à eux seuls constituer une composition de couche adhésive du pneumatique.

[0082] À titre minoritaire, la composition de la couche adhésive peut comporter un élastomère diénique usuel tel un SBR, un polybutadiène ou un polyisoprène naturel ou synthétique. De façon très préférentielle, le taux d'élastomère diénique dans la composition est inférieur à 20 parties pour cent parties en masse d'élastomères de la composition (pce). Bien
10 entendu, le ou les TPE de la composition sont pris en compte dans les élastomères de la composition.

[0083] De plus, selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, la composition de la couche adhésive peut comporter également, à titre d'agent plastifiant, une huile d'extension (ou huile plastifiante) dont la fonction est de faciliter la mise en joint de la couche adhésive et de
15 la couche de fixation de l'organe, particulièrement par un abaissement du module et une augmentation du pouvoir tackifiant.

[0084] On peut utiliser toute huile d'extension, à caractère faiblement polaire, apte à étendre, plastifier des élastomères, notamment thermoplastiques. À température ambiante (23°C), ces huiles, plus ou moins visqueuses, sont des liquides (c'est-à-dire, pour rappel, des substances
20 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.

[0085] 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
25 huiles aromatiques, les huiles minérales, et les mélanges de ces huiles. L'homme du métier saura ajuster la nature et la quantité d'huile d'extension en fonction des conditions particulières d'usage de la couche adhésive.

[0086] On utilise préférentiellement une huile du type caoutchouc isoprénique liquide (« LIR »). A titre d'exemple, les LIR 30 et 50, respectivement de masses moléculaires moyenne en nombre de 30 000 et 50 000 g/mol sont commercialisées par Kuraray.

[0087] La composition de la couche adhésive peut comporter par ailleurs les divers additifs usuellement présents dans les compositions à base d'élastomères thermoplastiques à blocs connues de l'homme du métier. On citera par exemple des charges renforçantes telles que du noir de carbone ou de la silice, des charges non renforçantes ou inertes ou encore fibrillaires, des agents colorants avantageusement utilisables pour la coloration de la composition, des plastifiants autres que les huiles d'extension précitées, des résines tackifiantes, des agents de protection tels que antioxydants ou antiozonants, anti-UV, divers agents de mise en œuvre ou autres stabilisants, ou encore des promoteurs aptes à favoriser l'adhésion au reste de la structure de l'objet pneumatique.

[0088] L'usage de résines tackifiantes peut être particulièrement intéressant pour régler les températures de ramollissement ainsi que les niveaux d'adhésion nécessaires des couches adhésives ou de fixation.

Composition de la couche de fixation de l'organe

[0089] La composition de la couche de fixation de l'organe comporte un ou plusieurs élastomères thermoplastiques à blocs choisis de telle sorte que la force d'adhésion, c'est-à-dire la force nécessaire pour séparer les deux couches adhésive et de fixation dans un test de pelage est supérieure à 2 N/mm à 60°C.

[0090] Selon un mode de réalisation préférentiel, les blocs thermoplastiques des TPE des couches de fixation et adhésive sont compatibles (c'est-à-dire similaire du fait de leurs masses, de leurs polarités ou de leurs Tg) avec les blocs thermoplastiques du ou des élastomères thermoplastiques à blocs de la composition de la couche adhésive du pneumatique.

[0091] Le ou les TPE de la couche de fixation de l'organe peuvent comporter des blocs élastomères insaturés comme celui ou ceux de la couche adhésive du pneumatique. Mais, il peuvent aussi comporter des blocs élastomères insaturés comme précédemment décrit.

5 [0092] Selon un mode de réalisation préférentiel, les blocs thermoplastiques du ou des élastomères thermoplastiques à blocs de la composition de la couche de fixation de l'organe sont identiques aux blocs thermoplastiques du ou des TPE de la composition de la couche adhésive du pneumatique.

[0093] Selon un mode de réalisation très préférentiels, les TPE majoritaires des couches de fixation et adhésive sont identiques.

10 [0094] La composition de la couche de fixation de l'organe peut aussi comporter des élastomères diéniques saturés ou insaturés, à titre minoritaire, des huiles ou des additifs divers tels que précédemment décrits.

Description des Figures

15 [0095] Des éléments complémentaires de l'invention sont maintenant décrits avec l'aide du dessin annexé, présenté à titre non limitatif, dans lequel :

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

[0096] La figure 1 représente de manière schématique une coupe radiale d'un bandage pneumatique ou pneumatique incorporant à une zone d'accueil 13 donnée une couche adhésive avec un film de protection selon un mode de réalisation de l'invention.

25 [0097] Ce pneumatique 1 comporte un sommet 2 renforcé par une armature de sommet ou ceinture 6, deux flancs 3 et deux bourrelets 4, chacun de ces bourrelets 4 étant renforcé avec

- 20 -

une tringle 5. L'armature de sommet 6 est surmontée radialement extérieurement d'une bande de roulement caoutchouteuse 9. Une armature de carcasse 7 est enroulée autour des deux tringles 5 dans chaque bourrelet 4, le retournement 8 de cette armature 7 étant par exemple
5 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
10 l'armature de sommet 6). Une couche étanche 10 s'étend d'un bourrelet à l'autre radialement intérieurement relativement à l'armature de carcasse 7.

[0098] Le pneumatique 1 est tel que sa paroi interne comporte dans une zone d'accueil 13 donnée une couche adhésive 11. La couche adhésive 11 est recouverte radialement intérieurement par un film de protection 12. L'épaisseur de la couche adhésive est de
15 préférence comprise entre 0,1 et 4 mm, et très préférentiellement entre 0,2 et 2 mm. L'homme de l'art saura adapter cette épaisseur en fonction de la nature, de la géométrie et de la masse de l'organe ainsi que de l'épaisseur de la couche de fixation de l'organe.

[0099] La surface de la zone d'accueil 13 et donc de la couche adhésive 11 doit être suffisante pour obtenir une fixation robuste de l'organe, l'homme du métier saura ajuster la
20 dimension de la couche adhésive en fonction de la taille et de la masse de l'organe à fixer.

[00100] La couche adhésive 11 est constituée d'un copolymère majoritairement triblocs styrène/ isoprène/ styrène SIS de grade D1161 de chez Kraton.

[00101] Le film de protection séparable 12 est un film thermoplastique comportant à titre d'exemple un polymère fluoré. Le film thermoplastique est extensible avec une faible rigidité
25 et a un comportement plastique. Ce film doit avoir une Tg (ou Tf, le cas échéant) supérieure à la température de vulcanisation du bandage pneumatique. Un exemple de film adapté est le film A5000 de Aerovac Systemes France. Ce film comporte un copolymère éthylène-

propylène fluoré ou FEP. Ce film a une température maximale d'utilisation de l'ordre de 204 °C et a un allongement rupture supérieur à 300%. Son épaisseur est de 25 µm. Ces caractéristiques lui permettent, dans un exemple de réalisation de l'invention, d'être mis en place directement soit sur le tambour de confection du bandage pneumatique.

5 [00102] Comme l'indique la figure 2, le film de protection 12 débordé de la zone d'accueil de la couche adhésive. Le débordement doit être supérieur à 2 mm pour garantir la non-contamination de cette couche adhésive pendant la vulcanisation du pneumatique.

[00103] Le film de protection séparable 12 permet de séparer la couche adhésive de tout contact avec le tambour de fabrication du pneumatique puis avec la membrane de cuisson du moule de vulcanisation. La nature particulière de ce film de protection lui permet d'être retiré
10 de la surface intérieure du pneumatique après la vulcanisation. Le retrait de ce film de protection redonne à la surface de la couche adhésive toutes ses propriétés. Le film de protection 12 peut être enlevé sans se déchirer.

[00104] Le bandage pneumatique de la figure 1 peut être fabriqué, comme l'indique la figure
15 2, en intégrant la couche adhésive dans une ébauche non vulcanisée de pneumatique 1 en utilisant un tambour de fabrication et les autres techniques usuelles dans la fabrication des bandages pneumatiques. Plus précisément, le film de protection séparable 12 disposé radialement le plus à l'intérieur est appliqué en premier sur le tambour de fabrication 15. On met en place ensuite la couche adhésive 11. On applique ensuite, successivement, tous les
20 autres composants usuels du bandage pneumatique.

[00105] Après la conformation, les nappes sommet et la bande de roulement sont mises en place sur l'ébauche du pneumatique. L'ébauche ainsi achevée est placée dans un moule de cuisson et est vulcanisée. Pendant la vulcanisation, le film de protection protège la membrane de cuisson du moule de tout contact avec la couche adhésive.

25 [00106] À la sortie du moule de cuisson, le film de protection 12 est toujours attaché à la couche adhésive 11.

- 22 -

[00107] Le film de protection 12 peut être aisément retiré à la sortie du moule de vulcanisation du pneumatique. Il est aussi possible, et préférable, de laisser en place ce film de protection jusqu'au moment de la fixation de l'organe.

[00108] Le film de protection et la couche adhésive peuvent aussi être appliqués à la zone d'accueil choisie à la surface du pneumatique après la conformation de l'ébauche de pneumatique et avant l'introduction de celle-ci dans le moule de vulcanisation.

[00109] La figure 3 présente schématiquement un organe 20 comportant un boîtier 22 et une couche de fixation 24. Le matériau de la couche de fixation 24 est à base d'un élastomère thermoplastique à blocs dont les blocs thermoplastiques rigides sont de même nature que les blocs rigides du ou des TPE de la couche adhésive du pneumatique. La couche de fixation est préférentiellement à base du même TPE que celui de la couche adhésive. Les couches d'adhésion et de fixation sont constituées d'un TPE majoritairement triblocs à base de styrène et d'isoprène (SIS). L'épaisseur de la couche de fixation est de préférence entre 0,5 et 4 mm, et très préférentiellement entre 2 et 3 mm. L'homme de l'art saura adapter l'épaisseur de la couche de fixation en fonction de celle de la couche adhésive et de la taille et de la masse de l'organe.

[00110] La figure 4 présente l'ensemble du pneumatique de la figure 1 et de l'organe 20 fixé sur sa surface intérieure sur la gomme intérieure.

[00111] La fixation de l'organe 20 à la surface du pneumatique est réalisée aisément et rapidement :

- on retire tout ou partie du film de protection 12 de la couche adhésive 11 du pneumatique 1 ;
- on chauffe les couches d'adhésion 11 du pneumatique et de fixation 24 de l'organe jusqu'à des températures supérieures aux Tg (ou Tf, le cas échéant) de ces élastomères thermoplastiques à blocs ; ce chauffage peut être réalisé par tout moyen (soufflage d'air chaud, rayonnement infra-rouge...) ; les zones superficielles des deux couches d'adhésion

- 23 -

et de fixation sont alors au-delà de leurs températures de mise en œuvre et sont ainsi ramollies ;

- on met en contact la couche de fixation et la couche adhésive en appliquant une pression de contact ; cette mise en contact permet aux deux couches de s'interpénétrer en raison de la forte mobilité moléculaire liée à la température ; et
- on maintient le contact jusqu'au refroidissement des deux couches d'adhésion et de fixation en dessous des Tg (ou Tf le cas échéant) des TPE.

[00112] La pression de contact est de préférence supérieure à 0,05 bar. L'homme de l'art saura l'ajuster en fonction des couches de fixation et adhésive utilisées.

- 10 [00113] Dès que le refroidissement est effectif, l'organe est fixé de façon robuste à la surface du pneumatique.

[00114] Les exemples présentés, l'organe est fixé à la surface interne du pneumatique, il est aussi possible de le placer sur une surface externe du pneumatique par exemple sur le flanc du pneumatique.

- 15 Tests

Test de pelage manuel

- [00115] Des tests d'adhésion (tests de pelage) ont été conduits pour tester l'aptitude de la couche adhésive à adhérer après cuisson à une couche d'élastomère diénique, plus précisément à une composition de caoutchouc usuelle pour une gomme intérieure (inner liner) de pneumatique, à base de caoutchouc butyle (copolymère d'isobutylène et d'isoprène) comportant en outre les additifs usuels (charge, soufre, accélérateur, ZnO, acide stéarique, antioxydant). Bien entendu, ce test peut être adapté au cas où l'organe doit être placé sur le flanc du pneumatique, dans ce cas, on utilisera pour réaliser les éprouvettes une couche de mélange caoutchouteux de flanc au lieu d'une couche de gomme intérieure usuelle.

- 25 [00116] Les éprouvettes de pelage (du type pelage à 180°) ont été réalisées par empilage d'une part d'un tissu de type nappe carcasse tourisme et d'une couche adhésive en SIS (1,5

- 24 -

mm), et d'autre part d'un tissu identique et d'une couche de gomme intérieure usuelle (1,2 mm) ou d'une couche adhésive en SIS. Chaque partie est confectionnée séparément à 180°C pendant 15 min dans une presse à plateaux.

[00117] L'assemblage de ces deux parties est ensuite réalisé en mettant en contact la surface
5 du SIS et la surface de la gomme intérieure sous pression de 0,1 bar pendant 1 min et à 180°C. Une amorce de rupture est insérée entre les deux tissus calandrés en extrémité de la couche adhésive.

[00118] Des bandes de 30 mm de largeur ont été découpées au massicot. Les deux côtés de l'amorce de rupture ont été ensuite placées dans les mors d'une machine de traction de marque
10 Instron[®]. Les essais sont réalisés à température ambiante et à une vitesse de traction de 100 mm/min. On enregistre les efforts de traction et on norme ceux-ci par la largeur de l'éprouvette. On obtient une courbe de force par unité de largeur (en N/mm) en fonction du déplacement de traverse mobile de la machine de traction (entre 0 et 200 mm). La valeur d'adhésion retenue correspond à l'initiation de la rupture au sein de l'éprouvette et donc à la
15 valeur maximale de cette courbe.

[00119] Exemples :

- C-1 est une composition usuelle de gomme intérieure ;
- C-2 est une couche adhésive conforme à l'invention ;
- C-3 est une couche de fixation conforme à l'invention.

20

Tableau 1

- 25 -

Composition	C-1	C-2	C-3
Élastomère butyl (1)	100		
Noir de carbone (N772)	50		
Oxyde de zinc	1,5		
Acide stéarique	1,5		
Sulfénamide (2)	1,2		
Soufre	1,5		
SIS "Kraton D1161"		100	100

- (1) polyisobutylène bromé « BROMOBUTYL 2222 » commercialisé par la société EXXON CHEMICAL Co ;
- (2) N-dicyclohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide ("Santocure CBS" de la société Flexsys).

5

Résultats des tests

[00120] La valeur d'adhésion de C-2 sur C-3 obtenue est multipliée par 13 par rapport à la valeur d'adhésion de C-2 sur C-1.

Tableau 2

Évaluation de l'adhésion entre les surfaces	C-2 sur C-1	C-2 sur C-3
Valeurs d'adhésion (N/mm)	0.3	4

10

[00121] L'invention permet ainsi une fixation rapide et réversible d'organes à la surface d'un pneumatique sans les inconvénients liés à la préparation de la surface de contact.

[00122] Cette fixation est réversible, c'est-à-dire que les deux couches adhésive et de fixation peuvent être désassemblées par chauffage au-dessus des Tg de leurs blocs rigides (ou Tf le cas

- 26 -

échéant) puis passage d'un outil. La couche adhésive ainsi révélée peut ensuite être à nouveau utilisée pour coller le même organe ou un autre.

[00123] Les solutions de collage développées sont respectueuses de l'environnement et n'utilisent pas de réticulation chimique irréversible

- 5 **[00124]** Enfin, ce mode de fixation procure une grande liberté quant à la géométrie et les fonctions de l'organe du fait de la fixation post vulcanisation.

REVENDICATIONS

1. Pneumatique comportant une surface intérieure et/ou extérieure avec une zone d'accueil, une couche adhésive disposée sur ladite zone d'accueil et un film de protection disposé sur
5 ladite couche adhésive, caractérisé en ce que la composition de ladite couche adhésive est à base d'un élastomère thermoplastique à blocs (TPE) comportant un bloc élastomère diénique avec un taux molaire de motifs diéniques relativement à l'ensemble des motifs du bloc élastomère supérieur à 10%.
- 10 2. Pneumatique selon la revendication 1, dans lequel le taux molaire de motifs diéniques du bloc élastomère de la composition de la couche adhésive relativement à l'ensemble des motifs du bloc élastomère est supérieur à 50%.
- 15 3. Pneumatique selon l'une des revendications 1 et 2, dans lequel le diène du bloc élastomère est choisi dans les diènes conjugués en C4-C12.
- 20 4. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le bloc élastomère est un 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.
5. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le diène du bloc élastomère est choisi dans le groupe des butadiène, isoprène et de leurs mélanges.
- 25 6. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le bloc élastomère est à base d'isoprène.

- 28 -

7. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le bloc thermoplastique de l'élastomère thermoplastique à blocs de la composition de la couche adhésive est choisi dans le groupe des blocs polyamide, polyester et styrénique.
- 5 8. Pneumatique selon la revendication 7, dans lequel le bloc thermoplastique de l'élastomère thermoplastique à blocs de la composition de la couche adhésive est un bloc styrénique.
9. Pneumatique selon la revendication 8, dans lequel l'élastomère thermoplastique à blocs est choisi dans le groupe des copolymères à blocs styrène/ isoprène.
- 10 10. Pneumatique selon la revendication 9, dans lequel l'élastomère thermoplastique à blocs est un copolymère majoritairement dibloc styrène/ isoprène (« SI »).
11. Pneumatique selon la revendication 9, dans lequel l'élastomère thermoplastique à blocs
15 est un copolymère majoritairement tribloc styrène/ isoprène/ styrène (« SIS »).
12. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'élastomère thermoplastique à blocs de la composition de la couche adhésive est un mélange de TPE.
- 20 13. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ou les élastomères thermoplastiques à blocs de la composition de la couche adhésive sont les seuls élastomères de ladite composition de la couche adhésive.
- 25 14. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le film de protection est un film thermoplastique choisi de telle sorte que la force de pelage dudit film de la couche adhésive est inférieure à 1 N/mm à 20°C.

- 29 -

15. Pneumatique selon la revendication 14, dans lequel le film de protection est choisi dans le groupe des polyesters, des polyamides et des films comportant au moins un polymère fluoré.
16. Pneumatique selon la revendication 15, dans lequel le polymère fluoré comporte un
5 copolymère éthylène-propylène fluoré (FEP).
17. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la Tg (ou Tf, le cas échéant) du film de protection est supérieure à la température maximale de cuisson du mélange caoutchouteux de la zone d'accueil.
- 10
18. Organe destiné à être fixé à la surface d'un pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit organe comprend une couche de fixation dont la composition est à base d'un élastomère thermoplastique à blocs dont le bloc thermoplastique est de même nature que le bloc thermoplastique dudit élastomère
15 thermoplastique à blocs de la composition de la couche adhésive de la zone d'accueil dudit pneumatique.
19. Organe selon la revendication 18, dans lequel la composition de ladite couche de fixation est à base d'un élastomère thermoplastique à blocs identique audit élastomère thermoplastique
20 à blocs de la composition de ladite couche adhésive de la zone d'accueil dudit pneumatique.
20. Organe selon l'une des revendications 18 et 19, dans lequel le TPE de la couche de fixation comporte un bloc élastomère diénique insaturé.
- 25 21. Organe selon l'une des revendications 18 et 19, dans lequel le TPE de la couche de fixation comporte un bloc élastomère diénique saturé.

- 30 -

22. Organe selon l'une des revendications 18 à 21, tel que ledit organe est un boîtier apte à recevoir un dispositif électronique.
23. Organe selon l'une des revendications 18 à 21, tel que ledit organe est un dispositif
5 électronique.
24. Ensemble d'un pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 et d'un organe selon l'une quelconque des revendications 18 à 23.
- 10 25. Procédé de fixation d'un organe selon l'une quelconque des revendications 18 à 23 à la surface d'un pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, dans lequel :
- on retire tout ou partie du film de protection ;
 - on porte lesdites couche adhésive et couche de fixation à une température supérieure aux températures de ramollissement desdits blocs thermoplastiques desdits élastomères
15 thermoplastiques à blocs ; et
 - on met en contact en appliquant une pression la couche de fixation et la couche adhésive.

1/2

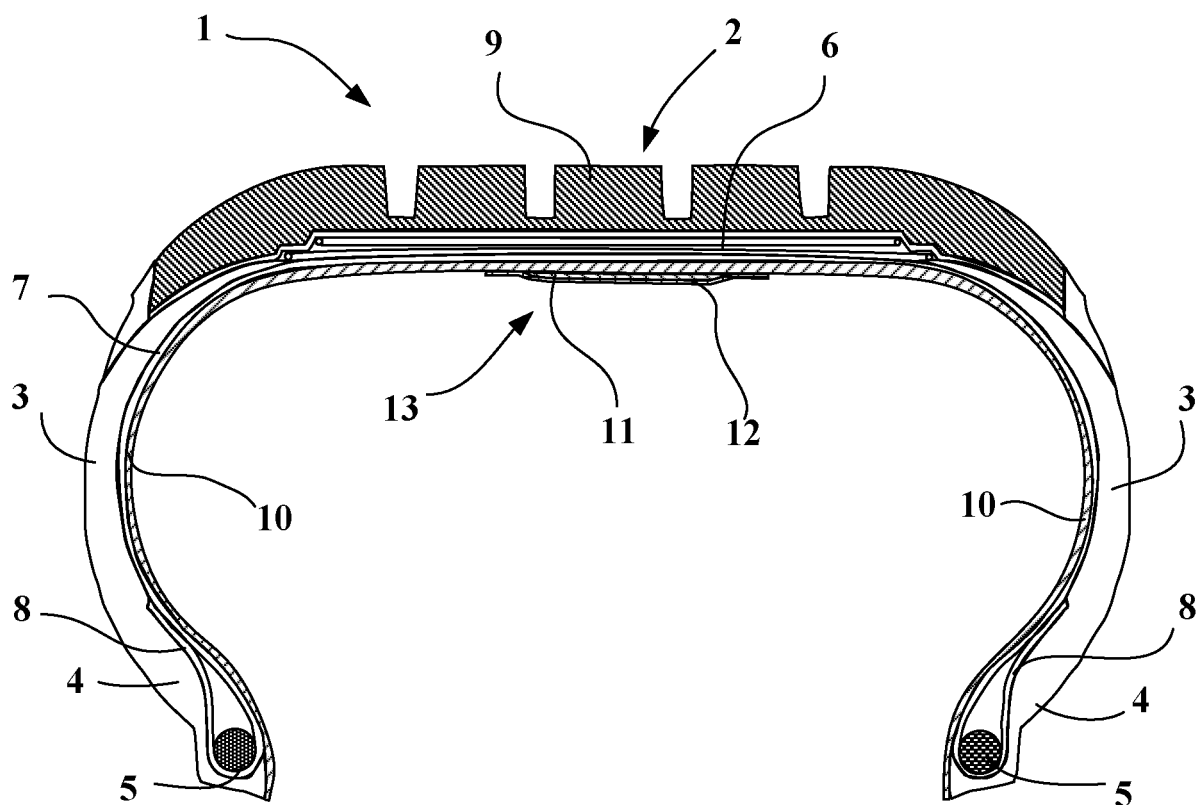


Fig. 1

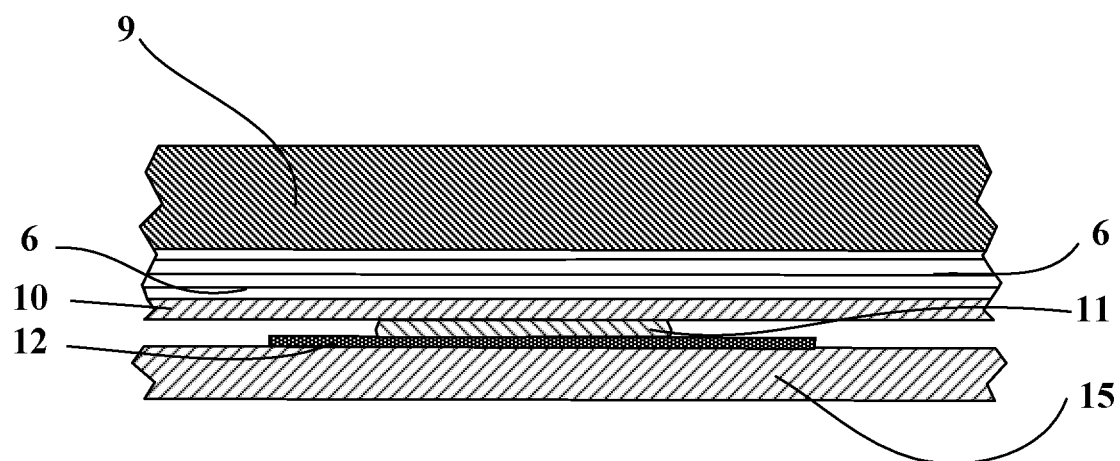


Fig. 2

2/2

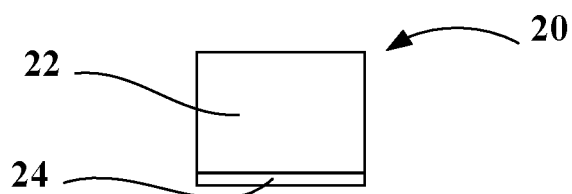


Fig. 3

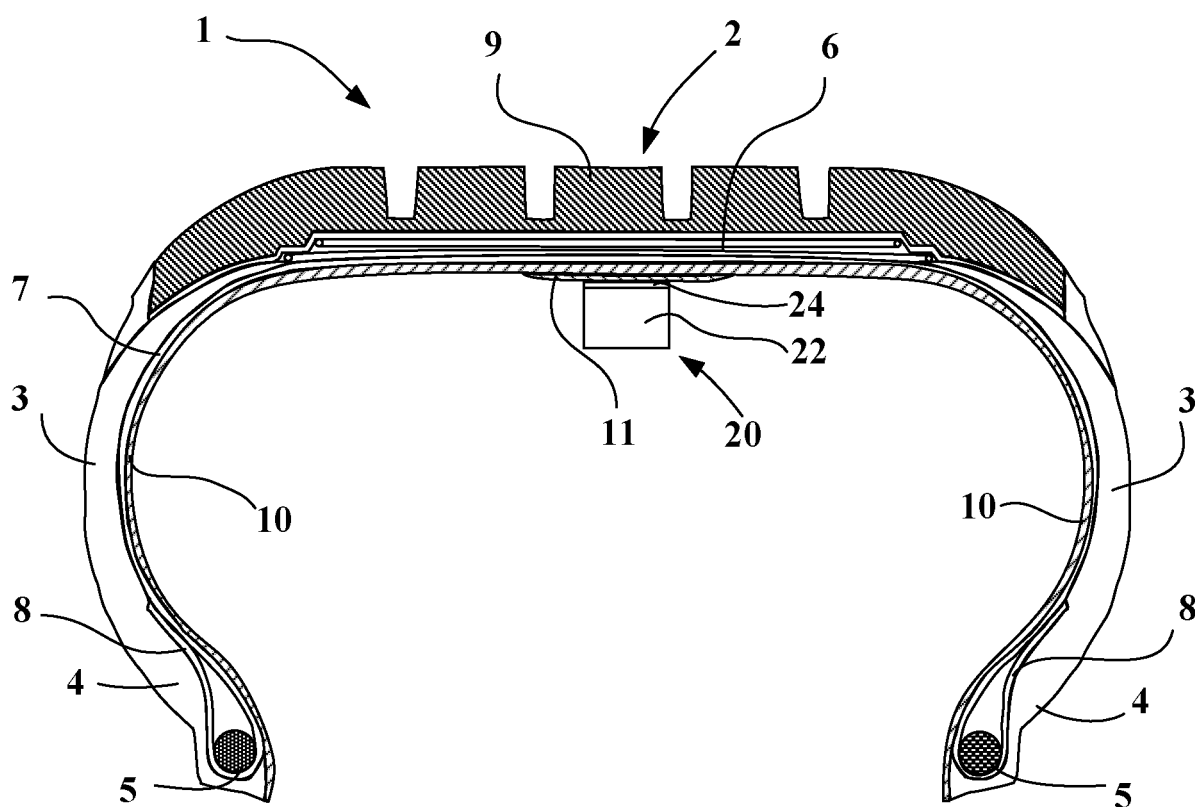


Fig. 4

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 807992
FR 1462954

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A,D	WO 2011/047791 A1 (REMA TIP TOP GMBH [DE]; SCHEUNGRABER PATRIC [DE]; NIEMANN CLAUDIA [DE]) 28 avril 2011 (2011-04-28) * revendications 1,14,24; figure 3 * -----	1-25	C09J153/00 C09J5/06 B60C1/00
A	FR 2 929 076 A1 (ATEO SARL [FR]) 2 octobre 2009 (2009-10-02) * le document en entier * -----	1-25	
A	FR 3 003 506 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 26 septembre 2014 (2014-09-26) * le document en entier * -----	1-25	
A	FR 3 002 879 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 12 septembre 2014 (2014-09-12) * le document en entier * -----	1-25	
A	WO 99/62998 A1 (KIM HO KYUN [KR]; WON SEUNG HO [KR]) 9 décembre 1999 (1999-12-09) * le document en entier * -----	1-25	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			B60C C08K C09J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
13 juillet 2015		Höfler, Thomas	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1462954 FA 807992**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **13-07-2015**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2011047791 A1	28-04-2011	AU 2010310210 A1	17-05-2012
		DE 102009050268 A1	05-05-2011
		EP 2490905 A1	29-08-2012
		JP 5624150 B2	12-11-2014
		JP 2013508209 A	07-03-2013
		US 2012248274 A1	04-10-2012
		WO 2011047791 A1	28-04-2011
FR 2929076 A1	02-10-2009	AUCUN	
FR 3003506 A1	26-09-2014	AUCUN	
FR 3002879 A1	12-09-2014	AUCUN	
WO 9962998 A1	09-12-1999	AT 272094 T	15-08-2004
		AU 3959299 A	20-12-1999
		CN 1303409 A	11-07-2001
		DE 69918994 D1	02-09-2004
		DE 69918994 T2	11-08-2005
		EP 1090069 A1	11-04-2001
		JP 3545706 B2	21-07-2004
		JP 2002517325 A	18-06-2002
WO 9962998 A1	09-12-1999		