(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
24 mai 2018 (24.05.2018)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/091512 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B60C 1/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2017/079290

(22) Date de dépôt international :
15 novembre 2017 (15.11.2017)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1661139 17 novembre 2016 (17.11.2016) FR

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

(72) Inventeurs : **ARAUJO DA SILVA, José-Carlos** ; Manufacture Francaise des Pneumatiques Michelin DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR). **CUSTODERO, Emmanuel** ; Manufacture Francaise des Pneumatiques Michelin DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR). **DEPARIS, Xavier** ; Manufacture Francaise des Pneumatiques Michelin DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR).

(74) Mandataire : **CREST, Véronique** ; CASALONGA, 8 avenue Percier, 75008 Paris (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, 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 2018/091512 A1

(54) Title: TIGHT INNER LAYER OF A PNEUMATIC TYRE, COMPRISING AN ELASTOMERIC MATRIX BASED ON A BLOCK COPOLYMER COMPRISING AN ELASTOMER BLOCK WITH ISOBUTYLENE AND HALOGENOALKYL STYRENE UNITS

(54) Titre : COUCHE INTERNE ÉTANCHE DE PNEUMATIQUE COMPRENANT UNE MATRICE ÉLASTOMÉRIQUE À BASE D'UN COPOLYMÈRE À BLOCS COMPRENANT UN BLOC ÉLASTOMÈRE AVEC DES UNITÉS ISOBUTYLÈNE ET HALOGÉNOALKYLSTYRÈNE

(57) Abstract: The invention relates to a tight inner layer for a pneumatic tyre, having a rubber composition comprising: an elastomeric matrix comprising at least 50 pce of a block copolymer comprising at least one thermoplastic block comprising at least units from at least one styrene monomer and at least one elastomer block in the form of a statistical copolymer comprising at least units from isobutylene and units from at least one halogenoalkyl styrene monomer; and a metal compound selected from metal oxides, metal sulfides, and a mixture of said compounds. The invention also relates to a pneumatic tyre comprising the tight inner layer.

(57) Abrégé : L'invention concerne une couche interne étanche pour pneumatique ayant une composition de caoutchouc comprenant : -une matrice élastomérique comprenant au moins 50 pce d'un copolymère à blocs comprenant au moins un bloc thermoplastique comportant au moins des unités issues d'un ou plusieurs monomères styréniques et au moins un bloc élastomère sous la forme d'un copolymère statistique comprenant au moins des unités issues de l'isobutylène et des unités issues d'un ou plusieurs monomères halogénoalkylstyrène, - un composé métallique choisi parmi les oxydes métalliques, les sulfures métalliques, et un mélange de ces composés. L'invention concerne également un pneumatique comportant la couche interne étanche.

Couche interne étanche de pneumatique comprenant une matrice élastomérique à base d'un copolymère à blocs comprenant un bloc élastomère avec des unités isobutylène et halogénoalkylstyrène

L'invention concerne une couche interne étanche pour pneumatique à base d'une composition de caoutchouc comprenant i) une matrice élastomérique comprenant au moins 50 pce d'un copolymère à blocs comprenant au moins un bloc thermoplastique comportant au moins des unités issues d'un ou plusieurs monomères styréniques et au moins un bloc élastomère sous la forme d'un copolymère statistique comprenant au moins des unités issues de l'isobutylène et des unités issues d'un ou plusieurs monomères halogénoalkylstyrène, ii) un composé métallique choisi parmi les oxydes métalliques, les sulfures métalliques, et un mélange de ces composés.

L'invention concerne également un pneumatique comportant une telle couche interne étanche.

Les pneumatiques sans chambre à air présentent une surface intérieure de faible perméabilité à l'air afin d'éviter un dégonflage du pneumatique et de protéger les zones internes sensibles à ce dernier contre les arrivées d'oxygène et d'eau, telles que les nappes contenant des câbles métalliques sensibles à l'oxydation, cette protection permettant d'améliorer l'endurance du pneumatique.

Aujourd'hui, une telle protection de la surface intérieure des pneumatiques est généralement réalisée par des couches internes étanches (également parfois appelées « gommes intérieures »), constituées par des compositions élastomériques à base de caoutchouc butyle.

Cependant, les couches internes étanches à base de ces caoutchoucs butyles présentent des pertes hystérétiques importantes, augmentant ainsi la résistance au roulement des pneumatiques. Dans le but de baisser cette résistance au roulement, les demanderesses ont

décrit dans le document WO2008/145276 des couches étanches pour pneumatiques comprenant à titre d'élastomère majoritaire un élastomère thermoplastique à blocs styrène / isobutylène / styrène.

Néanmoins, il demeure intéressant d'améliorer l'adhésion d'une telle couche étanche comprenant un élastomère thermoplastique à blocs, sur une couche diénique adjacente au sein du pneumatique telle que la nappe carcasse, ainsi que la stabilité thermique d'une telle couche étanche.

En particulier, il est intéressant d'éviter une diminution importante du module de cisaillement G' avec l'augmentation de la température.

Cette diminution de la stabilité thermique est problématique car une rupture au sein de la couche interne étanche peut se produire lors de la préparation du pneumatique et plus particulièrement lors de sa cuisson. En effet, lors de l'ouverture de la presse à 180°C, les forces de cohésion de la couche interne étanche sont inférieures aux forces d'adhésion de celle-ci à la membrane de cuisson (effet ventouse) et au pneu. Ainsi, une partie de la couche interne étanche reste sur le pneu et sur la membrane de cuisson.

Par conséquent, il existe un besoin de stabiliser voire de diminuer la chute du module de cisaillement G' afin que la couche interne étanche de pneumatique garde son intégrité physique et ses propriétés aussi bien lors de la cuisson qu'en usage à haute température.

Néanmoins, cette diminution du module de cisaillement ne doit pas entraîner une diminution de l'adhésion de la couche interne étanche du pneumatique à la nappe carcasse.

Par conséquent, il existe un besoin de développer une couche interne étanche de pneumatique présentant un compromis de propriétés entre d'une part une bonne adhésion de la couche interne étanche du pneumatique à la nappe carcasse et d'autre part une faible diminution du module de cisaillement G' de la couche interne étanche à haute température.

Il a maintenant été découvert, de manière surprenante, qu'une couche interne étanche pour pneumatique à base d'une composition de caoutchouc comprenant i) une matrice élastomérique comprenant au moins 50 pce d'un copolymère à blocs comprenant au moins un bloc thermoplastique comportant au moins des unités issues d'un ou plusieurs monomères styréniques et au moins un bloc élastomère sous la forme d'un copolymère statistique comprenant au moins des unités issues de l'isobutylène et des unités issues d'un ou plusieurs monomères halogénoalkylstyrène, et ii) un composé métallique choisi parmi les oxydes métalliques, les sulfures métalliques, et un mélange de ces composés, permettait de répondre à ce compromis de propriétés.

Par conséquent, l'invention a pour objet une couche interne étanche pour pneumatique à base d'une composition de caoutchouc comprenant :

- une matrice élastomérique comprenant au moins 50 pce d'un copolymère à blocs comprenant au moins un bloc thermoplastique comportant au moins des unités issues d'un ou plusieurs monomères styréniques et au moins un bloc élastomère sous la forme d'un copolymère statistique comprenant au moins des unités issues de l'isobutylène et des unités issues d'un ou plusieurs monomères halogénoalkylstyrène,
- un composé métallique choisi parmi les oxydes métalliques, les sulfures métalliques, et un mélange de ces composés.

Cette couche interne étanche selon l'invention présente de bonnes propriétés d'adhésion à la nappe carcasse d'un pneumatique. De plus, elle présente une moindre diminution du module de cisaillement G' lorsqu'elle est préparée ou utilisée à haute température.

Par conséquent, la couche interne étanche pour pneumatique selon l'invention présente un bon compromis de propriétés.

Cette couche interne étanche est destinée à être intégrée à un pneumatique.

Par conséquent, un autre objet de la présente invention est un pneumatique comportant la couche interne étanche ci-dessus.

L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière de la description et des exemples de réalisations.

Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des % 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 demande, on entend par « partie pour cent d'élastomère » ou « pce », la partie en poids d'un constituant pour 100 parties en poids du ou des élastomères c'est-à-dire du poids total du ou des élastomères, qu'ils soient thermoplastiques ou non thermoplastiques, dans la composition élastomérique. Ainsi, un constituant à 60 pce signifiera par exemple 60 g de ce constituant pour 100 g d'élastomère de la composition élastomérique.

De façon usuelle dans la présente demande, on utilise indifféremment dans le texte les termes « élastomère » et « caoutchouc » qui sont interchangeables.

Ainsi, un premier objet de l'invention est une couche interne étanche pour pneumatique à base d'une composition de caoutchouc comprenant :

- une matrice élastomérique comprenant au moins 50 pce d'un copolymère à blocs comprenant au moins un bloc thermoplastique comportant au moins des unités issues d'un ou plusieurs monomères styréniques et au moins un bloc élastomère sous la forme d'un copolymère statistique comprenant au moins des unités issues de l'isobutylène et des unités issues d'un ou plusieurs monomères halogénoalkylstyrène,
- un composé métallique choisi parmi les oxydes métalliques, les sulfures métalliques, et un mélange de ces composés.

Par monomère styrénique doit être entendu dans la présente description tout monomère à base de styrène, non substitué comme

substitué. Par alkyle doit être entendu dans la présente demande, un groupement hydrocarboné, substitué ou non, comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 5 atomes de carbone.

Par l'expression couche interne étanche pour pneumatique « à base d' » une composition de caoutchouc, il faut entendre que la couche interne étanche comporte un mélange et/ou le produit de réaction des différents constituants utilisés dans la composition de caoutchouc, 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 couche interne étanche, en particulier au cours de sa réticulation et/ou de sa vulcanisation.

Par « matrice élastomérique » au sens de la présente invention, on entend l'ensemble des élastomères (ou caoutchoucs) de la composition de caoutchouc. Ainsi, la matrice élastomérique peut notamment être constituée d'un seul élastomère mais aussi d'un coupage de deux ou de plusieurs élastomères.

Par bloc au sens de la présente invention, on entend une chaîne polymérique constituée d'au moins cinq unités, de préférence d'au moins dix unités.

Par bloc thermoplastique, on entend que ce bloc comprend au moins une séquence de 5 unités, de préférence d'au moins 10 unités issues d'un ou plusieurs monomères styréniques.

Par bloc élastomère sous la forme d'un copolymère statistique, on entend que ce bloc comprend au moins une séquence de 5 unités, de préférence d'au moins 10 unités, ladite séquence étant constituée d'une distribution aléatoire au moins d'unités issues de l'isobutylène et d'unités issues d'un ou plusieurs monomères halogénoalkylstyrène.

Ainsi, dans la présente invention, le bloc thermoplastique comporte des unités issues d'un ou plusieurs monomères styréniques.

De préférence, le ou les monomères styréniques sont choisis parmi le styrène, l'o-, m- ou p-méthylstyrène, l'alpha-méthylstyrène, le beta-méthylstyrène, le 2,6-diméthylstyrène, le 2,4-diméthylstyrène, l'alpha-méthyl-o-méthylstyrène, l'alpha-méthyl-m-méthylstyrène, l'alpha-méthyl-p-méthylstyrène, le beta-méthyl-o-méthylstyrène, le

beta-méthyl-m-méthylstyrène, le beta-méthyl-p-méthylstyrène, le 2,4,6-triméthylstyrène, l'alpha-méthyl-2,6-diméthylstyrène, l'alpha-méthyl-2,4-diméthylstyrène, le beta-méthyl-2,6-diméthylstyrène, le beta-méthyl-2,4-diméthylstyrène, l'o-, m- ou p-chlorostyrène, le 2,6-dichlorostyrène, le 2,4-dichlorostyrène, l'alpha-chloro-o-chlorostyrène, l'alpha-chloro-m-chlorostyrène, l'alpha-chloro-p-chlorostyrène, le beta-chloro-o-chlorostyrène, le beta-chloro-m-chlorostyrène, le beta-chloro-p-chlorostyrène, le 2,4,6-trichlorostyrène, l'alpha-chloro-2,6-dichlorostyrène, l'alpha-chloro-2,4-dichlorostyrène, le beta-chloro-2,6-dichlorostyrène, le beta-chloro-2,4-dichlorostyrène l'o-, m- ou p-butylstyrène, l'o-, m- ou p-méthoxystyrène, l'o-, m- ou p-chlorométhylstyrène, l'o-, m- ou p-bromométhylstyrène, les dérivés styrènes substitués par un groupement silyle, et les mélanges de ces monomères.

De manière tout particulièrement préférée, le ou les monomères styréniques sont choisis parmi le styrène, l'alpha-méthylstyrène, et les mélanges de ces monomères, et plus préférentiellement le monomère styrénique est le styrène.

Dans la présente invention, le bloc élastomère est sous la forme d'un copolymère statistique comprenant au moins des unités issues de l'isobutylène et des unités issues d'un ou plusieurs monomères halogénoalkylstyrène.

De préférence, le ou les monomères halogénoalkylstyrène sont choisis parmi les monomères chloroalkylstyrène, bromoalkylstyrène, iodoalkylstyrène, et les mélanges de ces monomères, plus préférentiellement le ou les monomères halogénoalkylstyrène sont choisis parmi les monomères bromoalkylstyrène et les monomères chloroalkylstyrène, encore plus préférentiellement le monomère halogénoalkylstyrène est le bromométhylstyrène, et en particulier le monomère halogénoalkylstyrène est le para-bromométhylstyrène.

De manière préférée, la teneur des unités issues d'un ou plusieurs monomères halogénoalkylstyrène dans le ou les blocs élastomères varie de 0,1 à 10 % en mole, de préférence de 0,5 à 5 % en mole par rapport au nombre de moles d'unités du copolymère à blocs.

Avantageusement dans la présente invention, le ou les blocs thermoplastiques du copolymère à blocs représentent de 5 à 50 % en poids, de préférence de 10 à 40 % en poids, plus préférentiellement de 15 à 35 % en poids, par rapport au poids total du copolymère à blocs.

Dans la présente demande, lorsqu'il est fait référence à la température de transition vitreuse du copolymère à blocs comprenant au moins un bloc thermoplastique et au moins un bloc élastomère, il s'agit de la température de transition vitreuse relative aux blocs élastomères. En effet, de manière connue, les copolymères à blocs comme celui de l'invention présentent deux pics de température de transition vitreuse (Tg, mesurée selon ASTM D3418), la température la plus basse étant relative à la partie élastomère du copolymère à blocs, et la température la plus haute étant relative à la partie thermoplastique du copolymère à blocs. Ainsi, les blocs thermoplastiques du copolymère à blocs se définissent par une Tg inférieure à la température ambiante (25°C), tandis que les blocs élastomères du copolymère à blocs ont une Tg supérieure à 80°C. Avantageusement, le copolymère à blocs utilisable selon l'invention a une température de transition vitreuse inférieure à -20°C, de préférence inférieure à -40°C. Une valeur de Tg supérieure à ces minima peut diminuer les performances de la couche interne étanche lors d'une utilisation à très basse température. Pour une telle utilisation, la Tg du copolymère à blocs utilisable selon l'invention est de préférence inférieure à -50°C.

La masse moléculaire moyenne en nombre (notée Mn) du copolymère à blocs utilisable selon l'invention va préférentiellement de 30 000 à 500 000 g/mol, plus préférentiellement va de 40 000 à 400 000 g/mol. En dessous des minima indiqués, la cohésion entre les chaînes d'élastomères, notamment en raison de leur dilution éventuelle par une huile d'extension ou autre plastifiant liquide, risque d'être affectée. Par ailleurs, une masse Mn trop élevée peut être pénalisante pour la souplesse de la couche interne étanche. Ainsi, on a constaté qu'une valeur allant de 50 000 à 300 000 g/mol était particulièrement

bien adaptée, notamment à une utilisation de la couche interne étanche dans un bandage pneumatique.

La masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) du copolymère à blocs utilisable selon la présente invention 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 = Mw/Mn avec Mw masse moléculaire moyenne en poids) du copolymère à blocs utilisable selon l'invention est de préférence inférieur à 3 ; plus préférentiellement l'indice de polydispersité est inférieur à 2.

De manière préférée, le copolymère à blocs utilisable selon l'invention est choisi parmi les copolymères diblocs bloc thermoplastique/bloc élastomère, les copolymères triblocs bloc thermoplastique/bloc élastomère/bloc thermoplastique et les mélanges de ces copolymères, et de préférence le copolymère à blocs est un copolymère triblocs bloc thermoplastique/bloc élastomère/bloc thermoplastique.

Le copolymère à blocs utilisable dans la couche interne étanche de la présente invention représente au moins 50 pce, c'est-à-dire qu'il représente au moins 50 % en poids du poids total de la matrice élastomérique.

De manière préférée dans la présente invention, la teneur en copolymère à blocs de la composition de caoutchouc varie de 70 à 100 pce, de préférence varie de 90 à 100 pce.

De manière particulièrement préférée dans la présente invention, le copolymère à blocs utilisable dans la présente invention est le seul élastomère de la composition de caoutchouc.

Néanmoins, la composition de caoutchouc peut comprendre d'autres élastomères.

A titre d'autres élastomères présents dans la matrice élastomérique en complément du copolymère à blocs, on peut notamment citer les élastomères diéniques.

Par élastomère ou caoutchouc « diénique », doit être compris, de manière connue, un ou plusieurs élastomères issus au moins en partie (i.e ; un homopolymère ou un copolymère) de monomères dienes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

Ces élastomères diéniques peuvent être classés dans deux catégories : « essentiellement insaturés » ou « essentiellement saturés ».

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

C'est ainsi que des élastomères diéniques tels que certains copolymères de dienes et d'alpha-oléfines type EPDM peuvent être qualifiés d'élastomères diéniques « essentiellement saturés » (taux d'unités d'origine diénique faible ou très faible, toujours inférieur à 15 %).

Ces définitions étant données, on entend plus particulièrement par élastomère diénique, quelle que soit la catégorie ci-dessus,

susceptible d'être utilisé dans la matrice élastomérique de la couche interne étanche conforme à l'invention :

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

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

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

A titre de dienes conjugués conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alkyle en C_1-C_5)-1,3-butadiènes tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, un aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène. A titre de composés vinylaromatique 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.

Les copolymères diéniques précédemment cités (catégorie (b)) peuvent contenir entre 99 % et 20 % en poids d'unités diéniques et entre 1 % et 80 % en poids d'unités vinylaromatiques. Les élastomères peuvent avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et des quantités d'agent modifiant et/ou randomisant employées. Les élastomères peuvent être par exemple à blocs, statistiques, séquencés, microséquencés, et être préparés en dispersion ou en solution ; ils peuvent être couplés et/ou étoilés ou

encore fonctionnalisés avec un agent de couplage et/ou d'étoilage ou de fonctionnalisation.

Conviennent les polybutadiènes et en particulier ceux ayant une teneur (% molaire) en unités -1,2 comprise entre 4 % et 80 % ou ceux ayant une teneur (% molaire) en cis-1,4 supérieure à 80 %, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène-styrène et en particulier ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5 % et 50 % en poids et plus particulièrement entre 20 % et 40 %, une teneur (% molaire) en liaisons -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4 % et 65 %, une teneur (% molaire) en liaisons trans-1,4 comprise entre 20 % et 80 %, les copolymères de butadiène-isoprène et notamment ceux ayant une teneur en isoprène comprise entre 5 % et 90 % en poids et une température de transition vitreuse (Tg, mesurée selon ASTM D3418) de -40°C à -80°C, les copolymères isoprène-styrène et notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5 % et 50 % en poids et une Tg comprise entre -25°C et -50°C. Dans le cas des copolymères de butadiène-styrène-isoprène conviennent notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5 % et 50 % en poids et plus particulièrement comprise entre 10 % et 40 %, une teneur en isoprène comprise entre 15 % et 60 % en poids et plus particulièrement entre 20 % et 50 %, une teneur en butadiène comprise entre 5 % et 50 % en poids et plus particulièrement comprise entre 20 % et 40 %, une teneur (% molaire) en unités -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4 % et 85 %, une teneur (% molaire) en unités trans -1,4 de la partie butadiénique comprise entre 6 % et 80 %, une teneur (% molaire) en unités -1,2 plus -3,4 de la partie isoprénique comprise entre 5 % et 70 % et une teneur (% molaire) en unités trans -1,4 de la partie isoprénique comprise entre 10 % et 50 %, et plus généralement tout copolymère butadiène-styrène-isoprène ayant une Tg comprise entre -20°C et -70°C.

A titre d'autres élastomères présents dans la matrice élastomérique en complément du copolymère à blocs utilisable selon l'invention, on peut aussi citer les élastomères isopréniques.

Par « élastomère isoprénique », on entend de manière connue un homopolymère ou un copolymère d'isoprène, en d'autres termes un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les différents copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. Parmi les copolymères d'isoprène, on citera en particulier les copolymères d'isoprène-styrène (SIR), d'isoprène-butadiène (BIR) ou d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR). Cet élastomère isoprénique est de préférence du caoutchouc naturel ou un polyisoprène cis-1,4 de synthèse ; parmi ces polyisoprènes de synthèse, sont utilisés de préférence des polyisoprènes ayant un taux (% molaire) de liaisons cis-1,4 supérieur à 90 %, plus préférentiellement encore supérieur à 98 %.

Comme décrit précédemment, la composition élastomérique de la couche interne étanche selon l'invention comprend un composé métallique choisi parmi les oxydes métalliques, les sulfures métalliques, et un mélange de ces composés.

De manière préférée, les oxydes métalliques sont choisis parmi les oxydes de métaux de transition c'est-à-dire les métaux du bloc d du tableau périodique des éléments.

De manière tout particulièrement préférée, les oxydes métalliques sont choisis parmi ZnO, FeO, HgO, CdO, Ag_2O, Mo_2O_5, NiO, CoO, CuO, Cu_2O, SnO, Cr_2O_3 et MnO, plus préférentiellement les oxydes métalliques sont choisis parmi ZnO, FeO, Mo_2O_5 et CuO et en particulier l'oxyde métallique est ZnO.

De manière préférée, les sulfures métalliques sont également choisis parmi les sulfures de métaux de transition c'est-à-dire les métaux du bloc d du tableau périodique des éléments.

De manière tout particulièrement préférée, les sulfures métalliques sont choisis parmi ZnS, FeS, FeS_2, NiS, Ag_2S, CoS, Cr_2S_3, Co_3S_4, Co_2S_3, CuS, Cu_2S, SnS, MnS et Mo_2S_5, plus préférentiellement les sulfures métalliques sont choisis parmi ZnS, CuS, FeS et Mo_2S_5, et en particulier le sulfure métallique est ZnS.

De préférence dans la composition élastomérique utilisable dans la couche interne étanche selon l'invention, la teneur en composé métallique de la composition de caoutchouc varie de 0,1 à 10 pce, de préférence varie de 1 à 8 pce, plus préférentiellement varie de 1 à 7 pce.

La couche interne étanche selon l'invention telle que décrite précédemment permet à elle seule de répondre au problème technique posé, en particulier elle présente un bon compromis de propriétés entre d'une part une bonne adhésion de la couche interne étanche du pneumatique à la nappe carcasse et d'autre part une faible diminution du module de cisaillement G' de la couche interne étanche à haute température.

Cependant, dans un mode de réalisation tout particulièrement préféré, la composition de caoutchouc de la couche interne étanche selon l'invention comprend en outre un ou plusieurs acides gras.

Dans ce mode de réalisation, l'acide gras est de préférence l'acide stéarique.

Egalement dans ce mode de réalisation, la teneur en acides gras de la composition de caoutchouc varie de préférence de 0,1 à 10 pce, de préférence de 0,5 à 5 pce.

Dans un autre mode de réalisation tout particulièrement préféré de l'invention, la composition de caoutchouc de la couche interne étanche selon l'invention comprend en outre un ou plusieurs antioxydants.

Ce mode de réalisation permet d'augmenter la phase retard pendant la préparation de la couche interne étanche de l'invention.

Ainsi, la fabrication de la couche interne étanche de l'invention s'en trouve facilitée et est plus facilement industrialisable.

Le ou les antioxydants utilisables selon l'invention sont choisis parmi tous les antioxydants connus pour être efficace en empêchant le vieillissement des compositions de caoutchouc attribuable à l'action de l'oxygène.

On peut citer notamment les dérivés de la para-phénylène diamine (en abrégé « PPD » ou « PPDA »), encore dénommés de

manière connue para-phénylène diamines substituées, tels que par exemple la N-1,3-diméthylbutyl-N'-phényl-p-phénylène-diamine (plus connue sous le terme abrégé « 6-PPD »), la N-isopropyl-N'-phényl-p-phénylènediamine (en abrégé « I-PPD »), la phényl-cyclohexyl-p-phénylène-diamine, la N,N'-di(1,4-diméthyl-pentyl)-p-phénylène-diamine, la N,N'-diaryl-p-phénylène diamine (« DTPD »), la diaryl-p-phénylène-diamine (« DAPD »), la 2,4,6-tris-(N-1,4-diméthylpentyl-p-phénylènediamino)-1,3,5-triazine, et les mélanges de telles diamines.

On peut également citer des dérivés de la quinoléine (« TMQ ») tels que par exemple la 1,2-dihydro-2,2,4-triméthylquinoléine et la 6-éthoxy-1,2-dihydro-2,2,4-triméthyl-quinoléine.

On peut également citer des diphénylamines ou triphénylamines substituées, telles que décrites par exemple dans les demandes WO 2007/121936 et WO 2008/055683, en particulier la 4,4'-bis(isopropylamino)-triphénylamine, la 4,4'-bis(1,3-diméthylbutylamino)-triphénylamine, la 4,4'-bis(1,4-diméthylpentylamino)-triphénylamine.

On peut également citer des dialkylthiodipropionates ou encore des antioxydants phénoliques, notamment de la famille des 2,2'-méthylène-bis-[4-alkyle(C1-C10)-6-alkyle(C1-C12)phénols, tels que décrits notamment dans la demande WO 99/02590.

De préférence, le ou les antioxydants sont choisis dans le groupe constitué par les p-phénylène diamines substituées, les diphénylamines substituées, les triphénylamines substituées, les dérivés de la quinoléine, et les mélanges de tels composés ; plus préférentiellement encore, le ou les antioxydants sont choisis dans le groupe constitué par les p-phénylène diamines substituées et les mélanges de telles diamines.

Lorsqu'ils sont présents, le ou les antioxydants représentent de 0,1 à 5 pce, de préférence de 0,1 à 0,5 pce, et mieux de 0,1 à 0,3 pce de la composition de caoutchouc.

Dans ce mode de réalisation, la composition élastomérique peut en outre comprendre un ou plusieurs piégeurs d'acide.

De préférence, le piégeur d'acide est présent à un taux compris dans un domaine allant de 0,1 à 5 pce, de préférence de 0,5 à 3 pce.

Les deux modes de réalisation particuliers tels que décrits ci-dessus peuvent bien sûr être combinés (présence d'un ou plusieurs acides gras et d'un ou plusieurs antioxydants par exemple).

La composition de caoutchouc utilisable dans la couche interne étanche selon l'invention peut comprendre en outre une ou plusieurs charges.

Le terme « charge » selon l'invention regroupe les charges renforçantes, les charges semi-renforçantes et les charges inertes.

On entend par charges renforçantes au sens de la présente invention, tout type de charges connues pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques, par exemple une charge organique telle que du noir de carbone ou bien encore une charge inorganique renforçante.

Ainsi dans la présente invention, la composition de caoutchouc utilisable dans la couche interne étanche selon l'invention peut comprendre de 5 à 50 pce de noir de carbone.

Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs du type HAF, ISAF, SAF conventionnellement utilisés dans les pneumatiques (noirs dits de grade pneumatique). Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200 ou 300 (grades ASTI), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, ou encore, selon les applications visées, les noirs de séries plus élevées (par exemple N660, N683, N772), voire même N990.

Bien entendu, on peut utiliser un seul noir de carbone ou un coupage de plusieurs noirs de carbone de grades ASTM différents.

Dans la composition de caoutchouc utilisable dans la couche interne étanche selon l'invention, le noir de carbone peut constituer la seule charge de la composition.

La composition de caoutchouc utilisable dans la couche interne étanche selon l'invention peut aussi comprendre, outre le noir de carbone, une ou plusieurs charges additionnelles.

Cette ou ces charges additionnelles peuvent être choisies parmi les charges renforçantes autres que du noir du carbone, les charges semi-renforçantes et les charges inertes.

Ainsi la composition de caoutchouc utilisable dans la couche interne étanche selon l'invention peut aussi comprendre une ou des charges inorganiques renforçantes.

Par « charge inorganique renforçante », doit être entendu dans la présente demande, par définition, toute charge inorganique ou minérale (quelles que soient sa couleur et son origine (naturelle ou de synthèse), encore appelée charge « blanche », charge « claire » voire « charge non-noire » (« non-black filler ») par opposition au noir de carbone, capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un agent de couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc destinée à la fabrication de pneumatiques, en d'autres termes apte à remplacer, dans sa fonction de renforcement, un noir de carbone conventionnel de grade pneumatique ; une telle charge se caractérise généralement, de manière connue, par la présence de groupes hydroxyle (-OH) à sa surface.

L'état physique sous lequel se présente la charge inorganique renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de microperles, de granulés, de billes ou toute autre forme densifiée appropriée. Bien entendu on entend également par charge inorganique renforçante des mélanges de différentes charges inorganiques renforçantes, en particulier de charges siliceuses et/ou alumineuses hautement dispersibles telles que décrites ci-après.

Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceuse, en particulier de la silice (SiO_2), ou du type alumineuse, en particulier de l'alumine (Al_7O_3). La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m^2/g, de préférence de 30 à 400 m^2/g.

A titres de silices précipitées hautement dispersibles (dites « HDS »), on citera par exemple les silices Ultrasil 7000 et Ultrasil

7005 de la société Degussa, les silices Zeosil 1165MP, 1135MP et 11 15MP de la société Rhodia, la silice Hi-Sil EZ150G de la société PPG, les silices Zeopol 8715, 8745 et 8755 de la Société Huber, les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/16837.

Enfin, l'homme du métier comprendra qu'à titre de charge équivalente de la charge inorganique renforçante décrite dans le présent paragraphe, pourrait être utilisée une charge renforçante d'une autre nature, notamment organique, dès lors que cette charge renforçante serait recouverte d'une couche inorganique telle que silice, ou bien comporterait à sa surface des sites fonctionnels, notamment hydroxyles.

La présence d'une charge renforçante inorganique ou d'une charge renforçante d'une autre nature recouverte d'une couche inorganique ou comportant à sa surface des sites fonctionnels, dans une composition de caoutchouc nécessite généralement l'utilisation d'un agent de couplage pour établir la liaison entre la charge et l'élastomère.

On rappelle ici que par « agent de couplage » on entend, de manière connue, un agent apte à établir une liaison suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge inorganique (ou d'une autre nature comme vu ci-dessus) et l'élastomère.

De tels agents de couplage, notamment silice/élastomère ont été décrits dans un très grand nombre de documents, les plus connus étant des organosilanes bifonctionnels porteurs de fonctions alkoxyle (c'est-à-dire, par définition, des « alkoxysilanes ») et de fonctions capables de réagir avec l'élastomère telles que par exemple des fonctions polysulfure.

Comme vu précédemment, la ou les charges additionnelles éventuellement présentes dans la composition de caoutchouc utilisable dans la couche interne étanche selon l'invention peuvent être choisies parmi les charges semi-renforçantes.

Les charges semi-renforçantes ne sont pas capables de renforcer à elles seules une composition de caoutchouc destinée à la

fabrication de pneumatiques, en d'autres termes elles ne sont pas aptes à remplacer, dans sa fonction de renforcement, un noir de carbone conventionnel de grade pneumatique, cependant elles permettent une augmentation du module en traction d'une composition de caoutchouc dans laquelle elles sont incorporées, c'est pourquoi on les nomme « semi-renforçantes ».

A titre de charge semi-renforçante éventuellement présente au sens de la présente invention, on peut notamment citer le graphite.

Par graphite, on entend de manière générale un ensemble de feuillets hexagonaux non compacts d'atomes de carbone : les graphènes. Le graphite, système cristallin hexagonal, présente un empilement de type ABAB où le plan B est translaté par rapport au plan A ; il appartient au groupe cristallin : groupe d'espace P63/mmc.

Le graphite ne peut pas être considéré comme une charge renforçante contrairement au noir de carbone ou à la silice. Il permet simplement une augmentation du module en traction d'une composition de caoutchouc dans laquelle il est incorporé mais ne permet pas de renforcer cette composition.

Ces définitions étant données, on entend plus particulièrement par graphite susceptible d'être utilisé selon l'invention :

(a) tout graphite naturel, associé aux roches affectées par le métamorphisme, après séparation des impuretés accompagnant les veines de graphite et après broyage ;

(b) tout graphite naturel expansable thermiquement, i.e. dans lequel est intercalé un composé chimique à l'état liquide, par exemple un acide, entre ses plans de graphène ;

(c) tout graphite naturel expansé, ce dernier étant réalisé en deux temps : intercalation d'un composé chimique à l'état liquide, par exemple un acide, entre les plans de graphène d'un graphite naturel par traitement chimique et expansion à haute température ;

(d) tout graphite synthétique obtenu par graphitisation de coke de pétrole.

La composition de caoutchouc utilisable dans la couche interne étanche selon l'invention peut contenir un seul graphite ou un mélange

de plusieurs graphites, ainsi on peut avoir un coupage de graphite naturel et/ou de graphite expansé et/ou de graphite synthétique.

Le graphite tel que défini précédemment, peut se présenter sur un plan morphologique sous une forme lamellaire ou non.

De manière préférée, le graphite utilisable selon l'invention se présente sous forme lamellaire.

Comme vu précédemment, la ou les charges additionnelles peuvent être choisies parmi les charges inertes.

La ou les charges inertes utilisables selon l'invention peuvent être choisies parmi la craie, l'argile, la bentonite, le talc, le kaolin, des microbilles de verre, des paillettes de verre (« glass flakes » en anglais) et un mélange de ces composés.

Dans la présente invention, le noir de carbone peut avantageusement constituer la seule charge renforçante ou la charge renforçante majoritaire.

De manière plus particulièrement préférée, le noir de carbone peut avantageusement constituer la seule charge de la composition de caoutchouc.

La composition de caoutchouc utilisable dans la couche interne étanche de l'invention peut comprendre en outre un agent plastifiant.

De manière connue de l'homme du métier, un « agent plastifiant » par définition est un composé liquide ou solide à température ambiante (23°C) et à pression atmosphérique ($1,013.10^5$ Pa) compatible, c'est-à-dire miscible au taux utilisé avec la composition de caoutchouc à laquelle il est destiné, de manière à agir comme un véritable agent diluant.

De manière préférée dans la présente invention, l'agent plastifiant est choisi parmi les huiles plastifiantes et les résines plastifiantes.

Par définition, une huile plastifiante (aussi appelée plastifiant liquide) est liquide à température ambiante et pression atmosphérique.

Cette ou ces huiles plastifiantes ont généralement une température de transition vitreuse faible, inférieure à -20°C (Tg, mesurée selon ASTM D3418), de préférence inférieure à -40°C.

Les températures de transition vitreuse sont mesurées de manière connue par DSC (« Differential Scanning Calorimetry ») selon la norme ASTM D3418.

A titre d'huile plastifiante utilisable dans la couche interne étanche selon l'invention, on peut utiliser toutes les huiles dites « d'extension » qu'elles soient de nature aromatique ou non-aromatique connues pour leurs propriétés plastifiantes vis-à-vis des élastomères utilisés dans la présente invention.

Conviennent particulièrement les huiles plastifiantes choisies dans le groupe constitué par les polymères diéniques liquides, les huiles polyoléfiniques, les huiles naphténiques, les huiles paraffiniques, les huiles DAE (Distillate Aromatic Extracts), les huiles MES (Medium Extracted Solvates), les huiles TDAE (Treated Distillate Aromatic Extracts), les huiles RAE (Residual Aromatic Extracts), les huiles TRAE (Treated Residual Aromatic Extracts), les huiles SRAE (Safety Residual Aromatic Extracts), les huiles minérales, les huiles végétales, les plastifiants éthers, les plastifiants esters, les plastifiants phosphates, les plastifiants sulfonates et les mélanges de ces composés.

Conviennent également les polymères liquides issus de la polymérisation d'oléfines ou de dienes, comme par exemple ceux choisis dans le groupe constitué par les polybutènes, les polydiènes, en particulier les polybutadiènes, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène et d'isoprène, les copolymères de butadiène ou d'isoprène et de styrène, et les mélanges de ces polymères liquides. La masse molaire moyenne en nombre de tels polymères liquides est préférentiellement comprise dans un domaine allant de 500 g/mol à 50 000 g/mol, plus préférentiellement de 1000 g/mol à 10 000 g/mol. A titre d'exemple peuvent être cités notamment les produits « Ricon » de la société Sartomer.

Conviennent également les huiles polyisobutylènes fonctionnalisées ou non, ayant une masse moléculaire comprise entre 200 g/mol et 40 000 g/mol.

Selon un autre mode de réalisation préférentiel de l'invention, la ou les huiles plastifiantes sont des huiles végétales (telles que huiles de lin, carthame, soja, maïs, coton, navette, ricin, abrasin, pin, tournesol, palme, olive, noix de coco, arachide, pépin de raisin, et les mélanges de ces huiles, en particulier une huile de tournesol).

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, la ou les huiles plastifiantes sont un éther comme par exemple les polyéthylène glycols ou les polypropylène glycols.

Conviennent également les huiles plastifiantes choisies dans le groupe constitué par les plastifiants esters, les plastifiants phosphates, les plastifiants sulfonates et les mélanges de ces composés.

Pour rappel, l'agent plastifiant peut aussi être choisi parmi les résines plastifiantes.

Par opposition avec les huiles plastifiantes, on entend par résine plastifiante un composé qui est solide à température ambiante (23°C) et à pression atmosphérique ($1,013.10^5$ Pa).

Cette ou ces résines plastifiantes ont généralement une température de transition vitreuse, supérieure à 20°C (Tg, mesurée selon ASTM D3418), de préférence supérieure à 30°C.

De manière préférée, les résines plastifiantes utilisables selon l'invention sont des résines plastifiantes hydrocarbonées.

Les résines hydrocarbonées sont des polymères bien connus de l'homme du métier, miscibles donc par nature dans les compositions d'élastomère(s) lorsqu'elles sont qualifiées en outre de « plastifiantes ».

Ces résines plastifiantes hydrocarbonées présentent généralement une température de transition vitreuse supérieure à 20°C et une température de ramollissement inférieure à 170°C.

Les températures de ramollissement (« softening point ») sont mesurées selon la norme ASTM E-28.

Elles ont été largement décrites par exemple dans l'ouvrage intitulé « Hydrocarbon Resins » de R. Mildenberg, M. Zander et G. Collin (New York, VCH, 1997, ISBN 3-527-28617-9) dont le chapitre

5 est consacré à leurs applications, notamment en caoutchouterie pneumatique (5.5. « Rubber Tires and Mechanical Goods »).

Elles peuvent être aliphatiques, naphténiques, aromatiques ou encore du type aliphatique/naphténique/aromatique c'est-à-dire à base de monomères aliphatiques et/ou naphténiques et/ou aromatiques. Elles peuvent être naturelles ou synthétiques, à base ou non de pétrole (si tel est le cas, elles sont connues aussi sous le nom de résines de pétrole). Elles sont préférentiellement exclusivement hydrocarbonées, c'est-à-dire qu'elles ne comportent que des atomes de carbone et d'hydrogène.

La teneur en agent plastifiant dans la composition de caoutchouc utilisable dans la couche interne étanche selon l'invention varie généralement de 0 à moins de 10 pce.

La composition de caoutchouc utilisable dans la couche interne étanche selon l'invention peut comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères destinées à la fabrication de pneumatiques, comme par exemple des agents de protection autres que les antioxydants déjà cités plus haut tels que des anti-ozonants chimiques, des agents anti-fatigue, des accepteurs (par exemple résine phénolique novolaque) ou des donneurs de méthylène (par exemple HMT ou H3M), un système de réticulation à base soit de soufre, soit de donneurs de soufre et/ou de peroxyde et/ou de bismaléimides et/ou des résines vulcanisantes, des accélérateurs de vulcanisation, des activateurs de vulcanisation.

De manière préférée, la couche interne étanche selon l'invention ne comprend pas de système de réticulation additionnel, la réticulation de la couche interne étanche étant assurée par le composé métallique.

Ainsi de manière tout particulièrement préférée, la couche interne étanche selon l'invention ne comprend pas de système de réticulation à base de soufre et/ou de donneurs de soufre.

La composition de caoutchouc utilisable dans la couche interne étanche selon l'invention peut être préparée par tous les moyens connus de l'homme de l'art pour la mise en œuvre des polymères thermoplastiques (TPE).

Par exemple, la composition de caoutchouc utilisable dans la couche interne étanche selon l'invention peut être fabriquée dans des mélangeurs appropriés.

Le procédé pour préparer une telle composition comporte par exemple les étapes suivantes :

- malaxer thermomécaniquement (par exemple en une ou plusieurs fois) la matrice élastomérique avec le noir de carbone et les charges additionnelles s'ils sont présents, le système plastifiant s'il est présent, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 140°C (phase dite « non-productive ») ;
- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C ;
- incorporer éventuellement ensuite, au cours d'une seconde étape (dite « productive »), le composé métallique ;
- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 110°C.

La composition finale ainsi obtenue peut ensuite être calandrée, par exemple sous la forme d'une feuille, d'une plaque notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée, par exemple pour former un profilé de caoutchouc utilisé pour la fabrication d'une couche interne étanche.

La couche interne étanche est utilisable dans tout type d'objet pneumatique. A titre d'exemples de tels objets pneumatiques, on peut citer les bateaux pneumatiques, les ballons ou balles utilisés pour le jeu ou le sport.

Par conséquent, l'invention concerne également un pneumatique comportant une couche interne étanche telle que définie précédemment.

De manière générale, le pneumatique selon l'invention est destiné à équiper des véhicules à moteur de type tourisme, SUV (« Sport Utility Vehicles »), deux roues (notamment motos), avions, ainsi que des véhicules industriels tels que des camionnettes, des poids-lourds et autres véhicules de transport ou de manutention.

L'invention ainsi que ses avantages seront compris de manière plus approfondie, à la lumière des exemples de réalisation qui suivent.

Méthodes de mesures

Test d'adhésion (ou pelage)

Des tests d'adhésion (tests de pelage) ont été conduits pour tester l'aptitude de la couche interne étanche selon l'invention à adhérer après cuisson à une couche d'élastomère diénique, plus précisément à une composition de caoutchouc usuelle pour armature de carcasse de bandage pneumatique, à base de caoutchouc naturel (peptisé) et de noir de carbone N330 (65 parties en poids pour cent parties de caoutchouc naturel), comportant en outre les additifs usuels (soufre, accélérateur, ZnO, acide stéarique, antioxydant).

Les éprouvettes de pelage (du type pelage à 180°) ont été réalisées par empilage d'une couche calandrée de couche interne étanche (1,5 mm) et d'une couche calandrée d'élastomère diénique (1,2 mm). Une amorce de rupture est insérée entre les deux couches calandrées.

L'éprouvette après assemblage a été chauffée à 150°C sous pression pendant 10 minutes et le refroidissement a été réalisé sous pression. Des bandes de 30 mm de largeur ont été découpées au massicot. Les deux côtés de l'amorce de rupture ont été ensuite placées dans les mors d'un machine de traction de marque Intron®. Les essais sont réalisés à température ambiante et à une vitesse de traction de 100 mm/min. On enregistre les efforts de traction et on norme ceux-ci par la largeur de l'éprouvette. On obtient une courbe de force par unité de largeur (en N/mm) en fonction du déplacement de traverse mobile de la machine de traction (entre 0 et 200 mm). La valeur d'adhésion retenue correspond à l'initiation de la rupture au sein de l'éprouvette et donc à la valeur maximale de cette courbe. Cette mesure a été effectuée aussi bien à température ambiante qu'à 60°C. Les résultats sont exprimés en force moyenne de pelage par unité de largeur de l'éprouvette (N/mm). Les performances des

exemples sont normées (en base 100) par rapport au témoin, auquel, par convention on attribue une performance à 100, pour une comparaison facilitée des performances. Ainsi, plus la valeur en base 100 est élevée, plus la performance d'adhésion est bonne.

Mesure du couple (Δcouple) et de la phase retard (t0)

La mesure du couple est effectuée à 130°C, 150°C et 170°C avec un rhéomètre à chambre oscillante, selon la norme DIN 53529 - partie 3 (juin 1983). L'évolution du couple rhéométrique, Δcouple, en fonction du temps décrit l'évolution de la rigidification de la composition par suite de la réaction de vulcanisation. Les mesures sont traitées selon la norme DIN 53529 - partie 2 (mars 1983). On mesure en particulier le couple maximum (Cmax) correspondant au palier atteint par le couple. Les valeurs de Cmax des exemples sont normées (en base 100) par rapport au témoin, auquel, par convention on attribue une performance à 100, pour une comparaison facilitée des valeurs de Cmax. Ainsi, plus la valeur en base 100 est élevée, plus la valeur de Cmax est élevée.

On mesure également la phase retard lors de la mesure du couple effectuée à 150°C pour chaque exemple. La phase retard est indiquée en minutes.

Mesure du module de cisaillement G'

Le principe consiste à mesurer le module de cisaillement (G') d'un film de matériau lors d'une sollicitation dynamique. On utilise un analyseur mécanique dynamique (DMA Q800) commercialisé par la société TA Instruments. L'échantillon se présente sous la forme de deux pastilles de matériau de 10 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur qui sont sollicitées en cisaillement par l'intermédiaire de trois cylindres métalliques, les deux cylindres collés aux extrémités étant fixes et le cylindre central animé d'un mouvement de translation sinusoïdal à une déformation dynamique de 0,5 % à une fréquence de

10 Hz pendant une élévation de température (de l'ambiante à 220°C à 4°C/min) ; on enregistre le module de cisaillement G' engendré par le matériau au cours de cette sollicitation mécanique et thermique. On calcule ensuite le rapport G'(200°C)/G'(20°C) pour chaque échantillon qui traduit la stabilité thermique de l'échantillon à température élevée.

Les valeurs de G'(200°C)/G'(20°C) des exemples sont normées (en base 100) par rapport au témoin, auquel, par convention on attribue une performance à 100, pour une comparaison facilitée des valeurs. Ainsi, plus la valeur en base 100 est élevée, plus la stabilité thermique de l'échantillon à température élevée est bonne.

Synthèse du copolymère à blocs styrène/isobutylène/styrène avec des unités issues d'un monomère de p-bromométhylstyrène

Le copolymère à blocs est synthétisé comme suit :

Un récipient (récipient de polymérisation) de 200 litres est mis sous azote, puis du n-hexane (séché sur tamis moléculaire, 23,7 kg) et du chlorure de butyle (séché sur tamis moléculaire, 74,3 kg) sont ajoutés au moyen d'une conduite de solvants. Le récipient de polymérisation est ensuite refroidi par une enveloppe calorifugée de trifluorométhane (HFC-23) à -70°C. De l'isobutylène (17,4 kg, 310 mol) est ajouté au récipient de polymérisation à partir d'un réservoir d'isobutylène. Ensuite, du chlorure de p-dicumyle (48,8 g, 0,21 mol) dissous dans du chlorure de butyle (séché sur tamis moléculaire, 0,31 L), de la triéthylamine (64,1 g, 0,63 mol), et du tétraisopropoxyde de titane (600 g, 2,1 mol) sont additionnés via des récipients additionnelles au moyen d'une pression d'azote. Puis, le tétrachlorure de titane (2,8 kg, 14,8 mol) est additionné afin de démarrer la polymérisation.

Peu de temps après, du paraméthylstyrène (0,10 kg, 8,4 mol) dissous dans du n-hexane (séché sur tamis moléculaire, 0,24 L) et du chlorure de butyle (séché sur tamis moléculaire, 0,57 L) est ajouté en continu pendant 30 mn. Les conversions de l'isobutylène et du

paraméthylstyrène sont suivies par chromatographie en phase gazeuse (GC). Les conversions atteignent alors plus de 98,5 %

Du styrène (3,8 kg, 36,8 mol) est ensuite ajouté dans le récipient de polymérisation. La conversion du styrène est suivie par chromatographie en phase gazeuse (GC). Lorsqu'une conversion du styrène de 80 % est atteinte, la solution de polymérisation et un mélange de solvants constitué de n-hexane et de chlorure de butyle (37,1 kg, 3/7 v/v) sont versés dans un récipient de désactivation contenant une solution de NaOH à 48 % en poids (12,3 kg) et de l'eau déionisée (112,7 kg) à 55°C afin de stopper la réaction et, ce mélange est alors agité pendant 60 mn. Ensuite, la solution de polymérisation est lavée avec de l'eau déionisée (3x 125 kg). Le solvant et les analogues sont évaporés à partir du brut de réaction lavé sous pression réduite à 80°C pendant 24 heures pour obtenir un copolymère à blocs non-bromé.

Le copolymère à bloc non-bromé (2,2 kg) est dissous dans du chlorure de butyle (9,5 L) et du n-hexane (4,1 L) dans un ballon de 20 litres. De l'azote est introduit dans la solution de polymère agitée au moyen d'une tige en acier inoxydable pendant 1 heure. Ensuite, du brome (67,8 ml, 1,37 mol) est ajouté et l'ensemble est irradié par de la lumière visible (LED 4 x 7,3 W). La conversion de l'étape de bromination est suivie par une méthode RMN. Lorsque la conversion de l'étape de bromination atteint 90 %, du chlorure de butyle (1,07 kg) et une solution aqueuse à 10 % en poids de Na_2SO_3 (1,78 kg) sont ajoutés et le mélange est agité jusqu'à ce que la solution de polymère se décolore. La solution de polymère bromé est alors lavée avec de l'eau déionisée (2 x 1,5 kg) et séchée au moyen du $MgSO_4$. La solution de polymère est filtrée et le solvant et les analogues sont évaporés à partir du brut de réaction sous pression réduite à 80°C pendant 24 heures pour obtenir le copolymère à blocs bromé utilisable selon l'invention.

Exemple 1 : Etude de la réticulation

Les compositions de deux couches internes étanches comparatives A1 et A5 et de trois couches internes étanches A2, A3 et A4 selon l'invention sont indiquées dans le tableau 1 ci-dessous. Les quantités de produit sont indiquées en pce (partie pour cent parties en poids d'élastomère).

Tableau 1

Composant	en pce				
	A1 (Comp.)	**A2 (Inv.)**	**A3 (Inv.)**	**A4 (Inv.)**	**A5 (Comp.)**
Copolymère à blocs styrène/isobutylène/ styrène(1)	100	100	100	100	100
Piégeur d'acide(2)	5	-	5	2,5	2,5
Antioxydant(3)	0,5	-	0,5	0,25	0,25
Oxyde de zinc(4)	-	5	5	5	-
Acide stéarique(5)	-	2	2	2	-

(1) copolymère à blocs avec 32 unités/moles de copolymère à blocs issus d'un monomère de p-bromométhylstyrène préparé par le protocole décrit ci-dessus.

(2) DHT4V vendu par Kisuma Chemicals

(3) Irganox1076 vendu par BASF

(4) Oxyde de zinc (grade industriel - société Umicore)

(5) Stéarine (« Pristerene » de la société Uniquema)

Les cinq compositions de couches internes étanches ci-dessus ont été chauffées à trois températures différentes (130°C, 150°C et 170°C).

Le couple de chacune des compositions a été mesuré en fonction du temps.

Le couple maximum (Cmax) correspondant au palier atteint par le couple a été mesuré pour chacune des compositions. Les valeurs sont rassemblées dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2

Les valeurs de Cmax sont indiquées en base 100 (100 pour la composition A1 à 130°C, 150°C et 170°C).

Composition	**Température**		
	130°C	150°C	170°C
A1 (Comp.)	100	100	100
A2 (Inv.)	492	961	1557
A3 (Inv.)	-	645	-
A4 (Inv.)	-	750	-
A5 (Comp.)	100	100	100

Ces données montrent que les compositions A2, A3 et A4 utilisables dans la couche interne étanche selon l'invention subissent une augmentation de leur couple importante lorsqu'elles sont soumises à une température élevée contrairement aux compositions A1 et A5 comparatives.

Ainsi, les compositions A2, A3 et A4 utilisables dans la couche interne étanche selon l'invention se rigidifient rapidement.

La phase retard correspond à l'intervalle de temps entre le début du chauffage de la composition élastomérique et le début de l'accroissement du couple de la composition élastomérique.

Les valeurs sont rassemblées dans le tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3

Les valeurs de phase retard sont indiquées en minutes.

Composition	Phase retard (mn)
A1 (Comp.)	0,00
A2 (Inv.)	0,00
A3 (Inv.)	10,60
A4 (Inv.)	6,00
A5 (Comp.)	0,00

Ces données montrent que les compositions A3 et A4 utilisables dans la couche interne étanche selon l'invention présentent une phase retard importante. Les compositions A1 et A5 comparatives et la composition A2 utilisable dans la couche interne étanche selon l'invention ne présentent pas de phase retard.

Ainsi, l'effet de l'ajout d'un antioxydant à la composition élastomérique utilisable dans la couche interne étanche selon l'invention est bien démontré.

Ainsi, la fabrication d'une telle couche interne étanche s'en trouve facilitée et est plus facilement industrialisable.

Exemple 2 : Mesure de la stabilité thermique à température élevée

Les compositions A1, A2, A3, A4 et A5 telles que définies dans le tableau 1 ont été soumises à un cycle de cuisson : 40 mn à 150°C.

Leurs modules G'(T) en fonction de la température ont été mesurés.

Les valeurs des modules G'(T) à 20°C et à 200°C ont été extraites et les rapports G'(200°C)/G'(20°C) sont présentés dans le tableau 4 ci-après.

Tableau 4

Les rapports G'(200°C)/G'(20°C) sont indiqués en base 100 (100 pour la composition A1).

Composition	**G'(200°C)/G'(20°C)**
A1 (Comp.)	100
A2 (Inv.)	1695
A3 (Inv.)	995
A4 (Inv.)	environ 1340
A5 (Comp.)	100

Il est observé une chute du module G' nettement plus faible pour les couches internes étanches selon l'invention (issues des compositions élastomériques A2, A3 et A4) que pour les couches internes étanches comparatives (issues des compositions élastomériques A1 et A5).

Ainsi, cela traduit une amélioration de la stabilité thermique des couches internes étanches selon l'invention par rapport aux couches internes étanches comparatives.

Exemple 3 : Mesure des propriétés d'adhésion

Les propriétés d'adhésion de la composition A3 telle que définie dans le tableau 1 ont été mesurées à température ambiante (23°C) et à 60°C. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 5.

Tableau 5

Les forces de pelage sont indiquées en base 100. Une valeur de 100 est attribuée à la force de pelage d'une composition élastomérique comparative A0 ne comprenant qu'un élastomère thermoplastique SIBS (SIBSTAR 102T). Cet élastomère ne comprend pas d'unités bromométhylstyrène dans sa structure.

Composition	Force de pelage à 23°C	Force de pelage à 60°C
A0 (Comp.)	100	100
A3 (Inv.)	660	1975

Ces résultats montrent que l'adhésion de la couche interne étanche selon l'invention est bien meilleure que l'adhésion de la couche interne étanche qui ne comprend pas d'oxyde de zinc.

REVENDICATIONS

1. Couche interne étanche pour pneumatique à base d'une composition de caoutchouc comprenant :

- une matrice élastomérique comprenant au moins 50 pce d'un copolymère à blocs comprenant au moins un bloc thermoplastique comportant au moins des unités issues d'un ou plusieurs monomères styréniques et au moins un bloc élastomère sous la forme d'un copolymère statistique comprenant au moins des unités issues de l'isobutylène et des unités issues d'un ou plusieurs monomères halogénoalkylstyrène,

- un composé métallique choisi parmi les oxydes métalliques, les sulfures métalliques, et un mélange de ces composés.

2. Couche interne étanche selon la revendication 1, caractérisée en ce que le ou les monomères styréniques sont choisis parmi le styrène, l'o-, m- ou p-méthylstyrène, l'alpha-méthylstyrène, le beta-méthylstyrène, le 2,6-diméthylstyrène, le 2,4-diméthylstyrène, l'alpha-méthyl-o-méthylstyrène, l'alpha-méthyl-m-méthylstyrène, l'alpha-méthyl-p-méthylstyrène, le beta-méthyl-o-méthylstyrène, le beta-méthyl-m-méthylstyrène, le beta-méthyl-p-méthylstyrène, le 2,4,6-triméthylstyrène, l'alpha-méthyl-2,6-diméthylstyrène, l'alpha-méthyl-2,4-diméthylstyrène, le beta-méthyl-2,6-diméthylstyrène, le beta-méthyl-2,4-diméthylstyrène, l'o-, m- ou p-chlorostyrène, le 2,6-dichlorostyrène, le 2,4-dichlorostyrène, l'alpha-chloro-o-chlorostyrène, l'alpha-chloro-m-chlorostyrène, l'alpha-chloro-p-chlorostyrène, le beta-chloro-o-chlorostyrène, le beta-chloro-m-chlorostyrène, le beta-chloro-p-chlorostyrène, le 2,4,6-trichlorostyrène, l'alpha-chloro-2,6-dichlorostyrène, l'alpha-chloro-2,4-dichlorostyrène, le beta-chloro-2,6-dichlorostyrène, le beta-chloro-2,4-dichlorostyrène, l'o-, m- ou p-butylstyrène, l'o-, m- ou p-méthoxystyrène, l'o-, m- ou p-chlorométhylstyrène, l'o-, m- ou p-bromométhylstyrène, les dérivés styrènes substitués par un groupement

silyle, et les mélanges de ces monomères, de préférence le ou les monomères styréniques sont choisis parmi le styrène, l'alpha-méthylstyrène, et les mélanges de ces monomères, et plus préférentiellement le monomère styrénique est le styrène.

3. Couche interne étanche selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le ou les monomères halogénoalkylstyrène sont choisis parmi les monomères chloroalkylstyrène, bromoalkylstyrène, iodoalkylstyrène, et les mélanges de ces monomères, de préférence le ou les monomères halogénoalkylstyrène sont choisis parmi les monomères bromoalkylstyrène et les monomères chloroalkylstyrène, plus préférentiellement le monomère halogénoalkylstyrène est le bromométhylstyrène, et plus préférentiellement encore le monomère halogénoalkylstyrène est le para-bromométhylstyrène.

4. Couche interne étanche selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur des unités issues du ou des monomères halogénoalkylstyrène dans le ou les blocs élastomères varie de 0,1 à 10 % en mole, de préférence de 0,5 à 5 % en mole par rapport au nombre de moles d'unités du copolymère à blocs.

5. Couche interne étanche selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les blocs thermoplastiques du copolymère à blocs représentent de 5 à 50 % en poids, de préférence représentent de 10 à 40 % en poids, plus préférentiellement représentent de 15 à 35 % en poids, par rapport au poids total du copolymère à blocs.

6. Couche interne étanche selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le copolymère à blocs a une température de transition vitreuse inférieure à -20°C, de préférence inférieure à -40°C.

7. Couche interne étanche selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le copolymère à blocs a une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 30 000 à 500 000 g/mol, de préférence allant de 40 000 à 400 000 g/mol, plus préférentiellement allant de 50 000 à 300 000 g/mol.

8. Couche interne étanche selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le copolymère à blocs est choisi parmi les copolymères diblocs bloc thermoplastique/bloc élastomère, les copolymères triblocs bloc thermoplastique/bloc élastomère/bloc thermoplastique et les mélanges de ces copolymères, et de préférence le copolymère à blocs est un copolymère triblocs bloc thermoplastique/bloc élastomère/bloc thermoplastique.

9. Couche interne étanche selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en copolymère à blocs de la composition de caoutchouc varie de 70 à 100 pce, de préférence varie de 90 à 100 pce.

10. Couche interne étanche selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le copolymère à blocs est le seul élastomère de la composition de caoutchouc.

11. Couche interne étanche selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les oxydes métalliques sont choisis parmi ZnO, FeO, HgO, CdO, Ag_2O, Mo_2O_5, NiO, CoO, CuO, Cu_2O, SnO, Cr_2O_3 et MnO, de préférence les oxydes métalliques sont choisis parmi ZnO, FeO, Mo_2O_5 et CuO, et plus préférentiellement l'oxyde métallique est ZnO.

12. Couche interne étanche selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les sulfures métalliques sont choisis parmi ZnS, FeS, FeS_2, NiS, Ag_2S, CoS, Cr_2S_3, Co_3S_4, Co_2S_3, CuS, Cu_2S, SnS, MnS et Mo_2S_5, de préférence les sulfures métalliques sont choisis parmi ZnS, CuS, FeS et Mo_2S_5, et plus préférentiellement le sulfure métallique est ZnS.

13. Couche interne étanche selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en composé métallique de la composition de caoutchouc varie de 0,1 à 10 pce, de préférence varie de 1 à 8 pce, plus préférentiellement varie de 1 à 7 pce.

14. Couche interne étanche selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition de caoutchouc comprend en outre un ou plusieurs acides gras.

15. Couche interne étanche selon la revendication 14, caractérisée en ce que l'acide gras est l'acide stéarique.

16. Couche interne étanche selon la revendication 14 ou 15, caractérisée en ce que la teneur en acides gras de la composition de caoutchouc varie de 0,1 à 10 pce, de préférence de 0,5 à 5 pce.

17. Couche interne étanche selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition de caoutchouc comprend un ou plusieurs antioxydants.

18. Couche interne étanche selon la revendication 17, caractérisée en ce que le ou les antioxydants sont choisis dans le groupe constitué par les p-phénylène diamines substituées, les diphénylamines substituées, les triphénylamines substituées, les dérivés de la quinoléine, et les mélanges de tels composés, de préférence, le ou les antioxydants sont choisis dans le groupe constitué par les p-phénylène diamines substituées et les mélanges de telles diamines.

19. Couche interne étanche selon la revendication 17 ou 18, caractérisée en ce que le ou les antioxydants représentent de 0,1 à 5 pce, de préférence de 0,1 à 0,5 pce, et mieux de 0,1 à 0,3 pce de la composition de caoutchouc.

20. Pneumatique comportant une couche interne étanche telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/079290

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B60C1/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B60C

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/164168 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 7 November 2013 (2013-11-07) the whole document	1-20
A	FR 2 954 335 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 24 June 2011 (2011-06-24) the whole document	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
15 February 2018	27/02/2018

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	Trauner, H

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2017/079290

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2013164168 A1	07-11-2013	CN 104271360 A	07-01-2015
		EP 2844500 A1	11-03-2015
		FR 2990157 A1	08-11-2013
		JP 2015517581 A	22-06-2015
		KR 20150013484 A	05-02-2015
		RU 2014148586 A	27-06-2016
		US 2015079323 A1	19-03-2015
		WO 2013164168 A1	07-11-2013
FR 2954335 A1	24-06-2011	CN 102666721 A	12-09-2012
		EP 2516547 A1	31-10-2012
		FR 2954335 A1	24-06-2011
		JP 5657691 B2	21-01-2015
		JP 2013515800 A	09-05-2013
		KR 20120101560 A	13-09-2012
		US 2012315408 A1	13-12-2012
		WO 2011076801 A1	30-06-2011

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2017/079290

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. B60C1/00
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
B60C

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2013/164168 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 7 novembre 2013 (2013-11-07) le document en entier	1-20
A	FR 2 954 335 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 24 juin 2011 (2011-06-24) le document en entier	1-20

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

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
15 février 2018	27/02/2018

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	Trauner, H

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/EP2017/079290

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2013164168 A1	07-11-2013	CN 104271360 A	07-01-2015
		EP 2844500 A1	11-03-2015
		FR 2990157 A1	08-11-2013
		JP 2015517581 A	22-06-2015
		KR 20150013484 A	05-02-2015
		RU 2014148586 A	27-06-2016
		US 2015079323 A1	19-03-2015
		WO 2013164168 A1	07-11-2013
FR 2954335 A1	24-06-2011	CN 102666721 A	12-09-2012
		EP 2516547 A1	31-10-2012
		FR 2954335 A1	24-06-2011
		JP 5657691 B2	21-01-2015
		JP 2013515800 A	09-05-2013
		KR 20120101560 A	13-09-2012
		US 2012315408 A1	13-12-2012
		WO 2011076801 A1	30-06-2011