

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2016/142390 A1

(43) Date de la publication internationale
15 septembre 2016 (15.09.2016)

WIPO | PCT

- (51) Classification internationale des brevets :
C08F 297/00 (2006.01) *B60C 1/00* (2006.01)
C08L 53/00 (2006.01) *B60C 5/14* (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2016/054942
- (22) Date de dépôt international :
8 mars 2016 (08.03.2016)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1551943 9 mars 2015 (09.03.2015) FR
- (71) Déposants : **COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN** [FR/FR]; 12 cours Sablon, 63000 Clermont Ferrand (FR). **MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A.** [CH/CH]; Route Louis Braille 10, 1763 Granges-Paccot (CH).
- (72) Inventeurs : **GREIVELDINGER, Marc**; Manufacture Francaise Des Pneumatiques Michelin DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR). **CUSTODERO, Emmanuel**; Manufacture Francaise Des Pneumatiques Michelin DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR).
- (74) Mandataire : **CASALONGA**; Casalonga & Associés, 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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))

(54) Title : TYRE OBJECT PROVIDED WITH AN ELASTOMER LAYER SEALED AGAINST INFLATION GASES MADE OF A BLEND OF THERMOPLASTIC ELASTOMERS IN THE FORM OF BLOCK COPOLYMERS

(54) Titre : OBJET PNEUMATIQUE POURVU D'UNE COUCHE ELASTOMERE ETANCHE AUX GAZ DE GONFLAGE A BASE D'UN COUPAGE D'ELASTOMERES THERMOPLASTIQUES SOUS FORME DE COPOLYMERES A BLOCS

(57) Abstract : The invention relates to a tyre object provided with an elastomer layer sealed against inflation gases, said elastomer layer comprising mostly a blend of the following two thermoplastic elastomers: a) a first thermoplastic elastomer in the form of a first block copolymer which includes a first elastomer block comprising at least units from isobutylene, connected by one of the ends thereof to a first thermoplastic block including at least one first block made up of units from at least one first polymerisable monomer and at least one second block made up of units from β -pinene; and b) a second thermoplastic elastomer in the form of a second block copolymer which includes a second elastomer block comprising at least units from isobutylene, connected by each of the two ends thereof to second thermoplastic blocks each including at least one first block made up of units from at least one second polymerisable monomer and at least one second block made up of units from β -pinene. The invention also relates to a method for sealing a tyre object against inflation gases.

(57) Abrégé : L'invention concerne un objet pneumatique pourvu d'une couche élastomère étanche aux gaz de gonflage, ladite couche élastomère comportant majoritairement un coupage des deux élastomères thermoplastiques suivants : a) un premier élastomère thermoplastique sous forme d'un premier copolymère à blocs qui comprend un premier bloc élastomère comportant au moins des unités issues de l'isobutylène, relié à une de ses extrémités à un premier bloc thermoplastique comprenant au moins un premier bloc constitué d'unités issues d'au moins un premier monomère polymérisable et au moins un deuxième bloc constitué d'unités issues du β -pinène, b) un second élastomère thermoplastique sous forme d'un second copolymère à blocs qui comprend un second bloc élastomère comportant au moins des unités issues de l'isobutylène, relié à chacune de ses deux extrémités à des seconds blocs thermoplastiques comprenant chacun au moins un premier bloc constitué d'unités issues d'au moins un second monomère polymérisable et au moins un deuxième bloc constitué d'unités issues du β -pinène. L'invention concerne également un procédé pour étanchéifier un objet pneumatique vis-à-vis des gaz de gonflage.



WO 2016/142390 A1

**OBJET PNEUMATIQUE POURVU D'UNE COUCHE
ELASTOMERE ETANCHE AUX GAZ DE GONFLAGE A BASE
D'UN COUPAGE D'ELASTOMERES THERMOPLASTIQUES
SOUS FORME DE COPOLYMERES A BLOCS**

5

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

10

Plus particulièrement, la présente invention se rapporte à un objet pneumatique pourvu d'une couche élastomère étanche aux gaz de gonflage, ladite couche élastomère comportant majoritairement un coupage de deux élastomères thermoplastiques, tous les deux étant sous forme de copolymères à blocs particuliers.

15

L'invention concerne également un procédé pour étanchéifier un objet pneumatique au moyen de la couche élastomère étanche aux gaz de gonflage telle que définie ci-dessus.

20

Enfin, l'invention concerne l'utilisation comme couche étanche aux gaz de gonflage, dans un objet pneumatique, d'une couche élastomère telle que définie ci-dessus.

25

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

30

Cette fonction de couche interne ou gomme « intérieure » (« inner liner ») étanche est aujourd'hui remplie par des compositions à base de caoutchouc butyle (copolymère d'isobutylène et d'isoprène),

35

reconnues depuis fort longtemps pour leurs excellentes propriétés d'étanchéité.

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

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

Les élastomères thermoplastiques du type SIBS (styrène-isobutylène-styrène) ont été développés afin d'améliorer les propriétés d'hystérèse des couches internes d'étanchéité les contenant. On peut notamment citer les demandes de brevet FR 08/57844 et FR 08/57845.

15 Cependant, l'utilisation de formulations à base de SIBS en tant que couche interne d'étanchéité présente des inconvénients.

20 D'une part, les couches internes d'étanchéité à base de SIBS présentent un manque d'adhésion aux autres composants de l'objet pneumatique et cela aussi bien à cru lors de la constitution du pneu que à cuit avec la nappe carcasse. En effet, l'absence de doubles liaisons dans l'élastomère thermoplastique le rend peu sensible à la co-vulcanisation avec la nappe carcasse lors de la cuisson.

25 D'autre part, les objets pneumatiques obtenus à partir de ces élastomères thermoplastiques présentent une tenue thermique limitée, ce qui s'exprime par l'impossibilité de déboîter l'objet pneumatique de la presse de cuisson à chaud sans arrachement de matière mais aussi par l'apparition de fluage de matières lors des tests d'endurance sollicitant d'un point de vue thermomécanique, comme les tests de roulage à grande vitesse.

30 Il existe donc un besoin de développer de nouveaux objets pneumatiques à base d'un élastomère thermoplastique utilisable comme couche interne d'étanchéité. Ces objets pneumatiques, tout en conservant de bonnes propriétés d'étanchéité, doivent aussi présenter

un bon compromis en termes d'adhésion et en termes de tenue thermique.

La demanderesse a maintenant découvert de manière
surprenante qu'un coupage de deux élastomères thermoplastiques, les
5 deux étant sous forme de copolymères à blocs, avec un premier
copolymère à blocs qui comprend un premier bloc élastomère
comportant au moins des unités issues de l'isobutylène, relié à une de
ses extrémités à un premier bloc thermoplastique comprenant au moins
un premier bloc constitué d'unités issues d'au moins un premier
10 monomère polymérisable et au moins un deuxième bloc constitué
d'unités issues du β -pinène, et un second copolymère à blocs qui
comprend un second bloc élastomère comportant au moins des unités
issues de l'isobutylène, relié à chacune de ses deux extrémités à des
seconds blocs thermoplastiques comprenant chacun au moins un
15 premier bloc constitué d'unités issues d'au moins un second monomère
polymérisable et au moins un deuxième bloc constitué d'unités issues
du β -pinène, utilisable comme couche élastomère étanche au gaz de
gonflage dans un objet pneumatique, permettait d'obtenir un objet
pneumatique présentant une bonne étanchéité aux gaz de gonflage,
20 ainsi qu'un bon compromis en termes d'adhésion des éléments de
l'objet pneumatique entre eux et en termes de tenue thermique.

L'invention a donc pour objet un objet pneumatique pourvu
d'une couche élastomère étanche aux gaz de gonflage, ladite couche
élastomère comportant majoritairement un coupage des deux
25 élastomères thermoplastiques suivants :

a) un premier élastomère thermoplastique sous forme d'un
premier copolymère à blocs qui comprend un premier bloc élastomère
comportant au moins des unités issues de l'isobutylène, et présentant
une température de transition vitreuse inférieure ou égale à -20°C ,
30 relié à une de ses extrémités à un premier bloc thermoplastique,

ledit premier bloc thermoplastique comprenant au moins un
premier bloc constitué d'unités issues d'au moins un premier
monomère polymérisable et au moins un deuxième bloc constitué
d'unités issues du β -pinène,

b) un second élastomère thermoplastique sous forme d'un second copolymère à blocs qui comprend un second bloc élastomère comportant au moins des unités issues de l'isobutylène, et présentant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à -20°C ,
5 relié à chacune de ses deux extrémités à des seconds blocs thermoplastiques,

lesdits seconds blocs thermoplastiques comprenant chacun au moins un premier bloc constitué d'unités issues d'au moins un second monomère polymérisable et au moins un deuxième bloc constitué
10 d'unités issues du β -pinène.

La composition de ce coupage, la structure et la composition particulières des copolymères à blocs de ce coupage permettent de conférer à la couche étanche dans l'objet pneumatique de bonnes propriétés d'adhésion aussi bien à cru lors de la conformation que à
15 cuit avec les composants en caoutchouc qui lui sont adjacents, en particulier avec la nappe carcasse.

La composition de ce coupage, la structure et la composition particulières des copolymères à blocs de ce coupage permettent aussi de conférer à l'objet pneumatique une bonne tenue thermique notamment afin d'éviter l'arrachement de matière lorsque l'objet
20 pneumatique est déboîté de la presse de cuisson mais aussi permet d'éviter le fluage de matière pendant son utilisation, en particulier lors des tests d'endurance sollicitant d'un point de vue thermomécanique.

L'invention a également pour objet un procédé pour étanchéfier un objet pneumatique vis-à-vis des gaz de gonflage, dans lequel on incorpore audit objet pneumatique lors de sa fabrication, ou on ajoute audit objet pneumatique après sa fabrication, une couche
25 élastomère étanche aux gaz de gonflage telle que définie ci-dessus.

Enfin, l'invention a pour objet l'utilisation comme couche étanche aux gaz de gonflage, dans un objet pneumatique, d'une couche
30 élastomère telle que définie ci-dessus.

L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière de la description, des exemples de réalisations qui suivent

et de la figure unique qui schématise, en coupe radiale, un bandage pneumatique conforme à l'invention.

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

5 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
10 bornes strictes a et b).

Dans la présente demande, par « majoritairement » en désignant un coupage d'élastomères, on entend que ce coupage d'élastomères est majoritaire dans l'ensemble des élastomères présents dans la composition élastomérique ou la couche élastomérique, c'est-à-
15 dire que ce coupage d'élastomères représente plus de 50 % en poids de l'ensemble des élastomères présents dans la composition élastomérique ou la couche élastomérique.

Dans la présente demande, on entend par « partie pour cent d'élastomère » ou « pce », la partie en poids d'un constituant pour
20 100 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. Ainsi, un constituant à 60 pce signifiera par exemple 60 g de ce constituant pour 100 g d'élastomère ou d'un coupage d'élastomères.

25 Par bloc constitué d'unités issues d'au moins un premier (respectivement d'un deuxième) monomère polymérisable, on entend que ce bloc comprend au moins une séquence de 5 unités issues d'au moins un premier (respectivement un deuxième) monomère polymérisable.

30 Par bloc constitué d'unités issues du β -pinène, on entend que ce bloc comprend au moins une séquence de 3 unités issues du β -pinène.

Par bloc élastomère, on entend que ce bloc comprend au moins une séquence de 5 unités issues de l'isobutylène.

Ainsi un premier objet de l'invention est un objet pneumatique pourvu d'une couche élastomère étanche aux gaz de gonflage, ladite couche élastomère comportant majoritairement un coupage des deux élastomères thermoplastiques suivants :

5 a) un premier élastomère thermoplastique sous forme d'un premier copolymère à blocs qui comprend un premier bloc élastomère comportant au moins des unités issues de l'isobutylène, et présentant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à -20°C ,
relié à une de ses extrémités à un premier bloc thermoplastique,

10 ledit premier bloc thermoplastique comprenant au moins un premier bloc constitué d'unités issues d'au moins un premier monomère polymérisable et au moins un deuxième bloc constitué d'unités issues du β -pinène,

15 b) un second élastomère thermoplastique sous forme d'un second copolymère à blocs qui comprend un second bloc élastomère comportant au moins des unités issues de l'isobutylène, et présentant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à -20°C ,
relié à chacune de ses deux extrémités à des seconds blocs thermoplastiques,

20 lesdits seconds blocs thermoplastiques comprenant chacun au moins un premier bloc constitué d'unités issues d'au moins un second monomère polymérisable et au moins un deuxième bloc constitué d'unités issues du β -pinène.

25 Dans la présente invention, la température de transition vitreuse (notée T_g) peut être mesurée par la méthode DMA (pour « dynamic mechanical analysis ») consistant à établir la courbe d'évolution du module élastique G' en fonction de la température. Selon cette méthode, la température de transition vitreuse correspond à la température à laquelle on observe l'intersection entre la droite tangente au plateau vitreux et la droite tangente à la zone de transition
30 entre le plateau vitreux et le plateau caoutchoutique.

Ainsi, dans la présente description, sauf indication expresse différente, la température de transition vitreuse est définie comme la température à laquelle on observe l'intersection entre la droite

tangente au plateau vitreux et la droite tangente à la zone de transition entre le plateau vitreux et le plateau caoutchoutique, lors du balayage en température d'un échantillon réticulé (taille de l'échantillon longueur : 6 mm, largeur : 5 mm, épaisseur : 2 mm) soumis à une sollicitation sinusoïdale (fréquence de 10 Hz). Comme indiqué précédemment, cette Tg est mesurée lors de la mesure des propriétés dynamiques, sur un viscoanalyseur (DVA 200 - IT Instrumental Control), selon la norme JIS K 6384 (Testing Methods for Dynamic Properties of Vulcanized Rubber and Thermoplastic Rubber).

10 Dans une variante particulièrement préférée de l'invention, le premier bloc thermoplastique du premier copolymère à blocs comprend un seul premier bloc constitué d'unités issues d'au moins un premier monomère polymérisable et un seul deuxième bloc constitué d'unités issues du β -pinène et les seconds blocs thermoplastiques du second copolymère à blocs comprennent chacun un seul premier bloc constitué d'unités issues d'au moins un premier monomère polymérisable et un seul deuxième bloc constitué d'unités issues du β -pinène.

Le premier copolymère à blocs possède de préférence une température de transition vitreuse (Tg, mesurée par méthode DMA) inférieure à -20°C , plus préférentiellement inférieure à -40°C , et encore plus préférentiellement inférieure à -50°C .

Le second copolymère à blocs possède de préférence une température de transition vitreuse (Tg, mesurée par méthode DMA) inférieure à -20°C , plus préférentiellement inférieure à -40°C , et encore plus préférentiellement inférieure à -50°C .

Une valeur de Tg supérieure à ces minimas peut diminuer les performances de la couche étanche lors d'une utilisation à très basse température.

Le premier copolymère à blocs utilisable dans la couche élastomère étanche de l'objet pneumatique selon l'invention présente de préférence une masse moléculaire moyenne en poids allant de 15 à 150 kg/mol, plus préférentiellement de 60 à 125 kg/mol.

Le second copolymère à blocs utilisable dans la couche élastomère étanche de l'objet pneumatique selon l'invention présente

de préférence une masse moléculaire moyenne en poids allant de 30 à 300 kg/mol, plus préférentiellement de 120 à 250 kg/mol.

5 En dessous des minima indiqués, la cohésion entre les chaînes des élastomères pourrait être affectée. De plus, dans ce cas, une augmentation de la température d'usage pourrait affecter les propriétés mécaniques, notamment les propriétés à la rupture, avec pour conséquence une performance diminuée « à chaud ».

10 Par ailleurs, des masses moléculaires trop élevées peuvent être pénalisantes pour la mise en œuvre de la couche étanche aux gaz, celle-ci pouvant s'avérer difficile, voire impossible.

Les masses moléculaires moyennes en poids (M_w) et en nombre (M_n) des premier et second copolymères à blocs utilisables selon l'invention peuvent être déterminées, de manière connue en soi, par GPC (pour « Gel Permeation Chromatography »).

15 L'unité GPC comprend quatre modules : « Waters 717 plus autosampler », « Waters 515 HPLC pump », « Water 2487 » et « Water 2414 ». Un échantillon de solution de 0,05 ml est injecté et passe à travers les colonnes (Shodex® GPC K-804 et Shodex® GPC K-802.5) grâce à un éluant (chloroforme) à un débit de 1,0 ml/mn à 35°C.

20 Le premier copolymère à blocs utilisable dans la couche élastomère étanche de l'objet pneumatique selon l'invention présente généralement un indice de polydispersité ($I_p = M_w/M_n$) inférieur ou égal à 3, plus préférentiellement inférieur ou égal à 2, et encore plus préférentiellement inférieur ou égal à 1,5.

25 Le second copolymère à blocs utilisable dans la couche élastomère étanche de l'objet pneumatique selon l'invention présente également généralement un indice de polydispersité ($I_p = M_w/M_n$) inférieur ou égal à 3, plus préférentiellement inférieur ou égal à 2, et encore plus préférentiellement inférieur ou égal à 1,5.

30 Pour rappel, le premier copolymère à blocs utilisable dans la couche élastomère étanche de l'objet pneumatique selon l'invention comprend un premier bloc élastomère et un premier bloc thermoplastique et le second copolymère à blocs utilisable dans la couche élastomère étanche de l'objet pneumatique selon l'invention

comprend un second bloc élastomère et deux seconds blocs thermoplastiques.

Le premier (respectivement le second) élastomère du premier (respectivement du second) copolymère à blocs comporte au moins des
5 unités issues de l'isobutylène, et présente une température de transition vitreuse inférieure ou égale à -20°C (T_g , mesurée par méthode DMA).

De manière préférée, le premier bloc élastomère présente une
10 température de transition vitreuse inférieure ou égale à -40°C , de préférence inférieure ou égale à -50°C .

De manière préférée, le second bloc élastomère présente une température de transition vitreuse inférieure ou égale à -40°C , de préférence inférieure ou égale à -50°C .

Dans une première variante préférée de l'invention, le premier
15 bloc élastomère comprend en outre de 0,5 à 6 % en poids d'unités issues d'un ou plusieurs premiers diènes conjugués, de préférence de 1,5 à 5 % en poids par rapport au poids total du premier bloc élastomère.

Dans une seconde variante préférée de l'invention, le second
20 bloc élastomère comprend en outre de 0,5 à 6 % en poids d'unités issues d'un ou plusieurs seconds diènes conjugués, de préférence de 1,5 à 5 % en poids par rapport au poids total du second bloc élastomère.

Dans une troisième variante préférée de l'invention, le premier
25 bloc élastomère comprend en outre de 0,5 à 6 % en poids d'unités issues d'un ou plusieurs premiers diènes conjugués, de préférence de 1,5 à 5 % en poids par rapport au poids total du premier bloc élastomère et le second bloc élastomère comprend en outre de 0,5 à 6 % en poids d'unités issues d'un ou plusieurs seconds diènes
30 conjugués, de préférence de 1,5 à 5 % en poids par rapport au poids total du second bloc élastomère.

Les premiers (respectivement seconds) diènes conjugués pouvant être copolymérisés avec l'isobutylène pour constituer le

premier (respectivement le second) bloc élastomère sont des diènes conjugués en C₄-C₁₄.

De préférence, ces diènes conjugués sont choisis parmi l'isoprène, le 1,3-butadiène, le 1-méthylbutadiène, le 2-méthylbutadiène, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,4-diméthyl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2-méthyl-1,3-pentadiène, le 3-méthyl-1,3-pentadiène, le 4-méthyl-1,3-pentadiène, le 2,3-diméthyl-1,3-pentadiène, le 1,3-hexadiène, le 2-méthyl-1,3-hexadiène, le 3-méthyl-1,3-hexadiène, le 4-méthyl-1,3-hexadiène, le 5-méthyl-1,3-hexadiène, le 2,3-diméthyl-1,3-hexadiène, le 2,4-diméthyl-1,3-hexadiène, le 2,5-diméthyl-1,3-hexadiène, le 2-neopentylbutadiène, le 1,3-cyclopentadiène, le 1,3-cyclohexadiène, le 1-vinyl-1,3-cyclohexadiène et leur mélange.

Plus préférentiellement, le premier (respectivement le second) diène conjugué est l'isoprène ou un mélange contenant l'isoprène.

De manière avantageuse, le premier bloc élastomère et/ou le second bloc élastomère sont halogénés.

Cette halogénéation permet d'augmenter la vitesse de cuisson de la couche élastomère comprenant les copolymères à blocs. Cette halogénéation permet d'améliorer la compatibilité des copolymères à blocs avec les autres éléments constitutifs de la couche élastomère étanche aux gaz de gonflage. L'halogénéation se fait notamment au moyen de brome ou de chlore, préférentiellement du brome, sur les unités issues de diènes conjugués de la chaîne polymérique des blocs élastomères. Seule une partie de ces unités réagit avec l'halogène. Cette partie d'unités issues de diènes conjugués réactive doit néanmoins être telle que le taux d'unités issues de diènes conjugués n'ayant pas réagi avec l'halogène soit d'au moins 0,5% en poids par rapport au poids du bloc élastomère concerné.

Comme expliqué précédemment, le premier copolymère à blocs utilisable dans la couche étanche de l'objet pneumatique selon l'invention comprend un bloc thermoplastique, appelé premier bloc thermoplastique dans la présente demande.

Le premier bloc thermoplastique de ce premier copolymère à blocs comprend au moins un premier bloc constitué d'unités issues d'au moins un premier monomère polymérisable et au moins un deuxième bloc constitué d'unités issues du β -pinène.

5 Comme expliqué précédemment, le second copolymère à blocs utilisable dans la couche étanche de l'objet pneumatique selon l'invention comprend deux blocs thermoplastiques, appelés seconds blocs thermoplastiques dans la présente demande.

10 Les seconds blocs thermoplastiques de ce second copolymère à blocs comprennent chacun au moins un premier bloc constitué d'unités issues d'au moins un second monomère polymérisable et au moins un deuxième bloc constitué d'unités issues du β -pinène.

15 De manière préférée, le ou les premiers monomères polymérisables et/ou le ou les seconds monomères polymérisables sont choisis parmi les monomères styréniques.

Par monomère styrénique, on entend dans la présente description, tout monomère à base de styrène, non substitué comme substitué.

20 On pourra notamment citer les monomères suivants : le styrène, les méthylstyrènes et notamment l'alpha-méthylstyrène, l'o-méthylstyrène, le m-méthylstyrène, le p-méthylstyrène, l'alpha-2-diméthylstyrène, l'alpha-4-diméthylstyrène et le diphényléthylène ; les butylstyrènes par exemple 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 et 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 et le 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 et le 2,4,6-trifluorostyrène ; et le para-hydroxy-styrène.

30 De préférence, le ou les premiers monomères polymérisables et/ou le ou les seconds monomères polymérisables selon l'invention

sont choisis parmi le styrène, le diphényléthylène, le p-méthylstyrène, le p-tertiobutylstyrène, le p-chlorostyrène et le p-fluorostyrène.

Le ou les premiers monomères polymérisables et/ou le ou les seconds monomères polymérisables peuvent aussi être choisis parmi
5 les monomères indéniques.

Par monomère indénique doit être entendu dans la présente description tout monomère à base d'indène, non substitué comme substitué. Parmi les indènes substitués peuvent être cités par exemple les alkyl indènes et les aryl indènes.

10 A titre de premiers et/ou de seconds monomères polymérisables, on peut encore citer 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
15 29(6) 697-705 ;

- l'isoprène, conduisant alors à la formation d'un certain nombre d'unités polyisoprène 1,4-trans et d'unités cyclisées selon un processus intramoléculaire ; l'homme de l'art pourra par exemple se référer aux documents G. Kaszas, J.E. Puskas, P. Kennedy Applied
20 Polymer Science (1990) 39(1) 119-144 et J.E. Puskas, G. Kaszas, J.P. Kennedy, Macromolecular Science, Chemistry A28 (1991) 65-80 ;

- les esters de l'acide acrylique, de l'acide crotonique, de l'acide sorbique, de l'acide méthacrylique, les dérivés de l'acrylamide, les dérivés du méthacrylamide, les dérivés de l'acrylonitrile, les dérivés du méthacrylonitrile et leurs mélanges ; on peut citer plus
25 particulièrement, l'acrylate d'adamantyle, le crotonate d'adamantyle, le sorbate d'adamantyle, l'acrylate de 4-biphénylyle, l'acrylate de tertio-butyle, l'acrylate de cyanométhyle, l'acrylate de 2-cyanoéthyle, l'acrylate de 2-cyanobutyle, l'acrylate de 2-cyanohexyle, l'acrylate de 2-cyanoheptyle, l'acrylate de 3,5-diméthyladamantyle, le crotonate de 3,5-diméthyladamantyle, l'acrylate d'isobornyle, l'acrylate de pentachlorobenzyle, l'acrylate de pentafluorobenzyle, l'acrylate de pentachlorophényle, l'acrylate de pentafluorophényle, le méthacrylate d'adamantyle, le méthacrylate de 4-tert-butylcyclohexyle, le
30

méthacrylate de tert-butyle, le méthacrylate de 4-tert-butylphényle, le méthacrylate de 4-cyanophényle, le méthacrylate de 4-cyanométhylphényle, le méthacrylate de cyclohexyle, le méthacrylate de 3,5-diméthyladamantyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de 3,3-diméthylbutyle, l'acide méthacrylique, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de phényle, le méthacrylate d'iso-bornyle, le méthacrylate de tétradécyle, le méthacrylate de triméthylsilyle, le méthacrylate de 2,3-xylényle, le méthacrylate de 2,6-xylényle, l'acrylamide, le N-sec-butylacrylamide, le N-tert-butylacrylamide, le N,N-diisopropylacrylamide, le N-1-méthylbutylacrylamide, le N-méthyl-N-phénylacrylamide, le morpholylacrylamide, le pipéridylacrylamide, le N-tert-butylméthacrylamide, le 4-butoxycarbonylphénylméthacrylamide, le 4-carboxyphénylméthacrylamide, le 4-méthoxycarbonylphénylméthacrylamide, le 4-éthoxycarbonylphénylméthacrylamide, le cyanoacrylate de butyle, le chloroacrylate de méthyle, le chloroacrylate d'éthyle, le chloroacrylate d'isopropyle, le chloroacrylate d'isobutyle, le chloroacrylate de cyclohexyle, le fluorométhacrylate de méthyle, le phénylacrylate de méthyle, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, et leurs mélanges.

De manière particulièrement préférée, le premier monomère et/ou le second monomère polymérisable est le styrène.

Dans un mode particulier de l'invention, le premier monomère et le second monomère polymérisable sont identiques et peuvent être choisis parmi les monomères tels que décrits ci-dessus.

De manière préférée dans ce mode particulier de l'invention, le premier monomère polymérisable et le second monomère polymérisable sont choisis parmi les monomères styréniques.

De manière tout particulièrement préféré dans ce mode particulier de l'invention, le premier monomère polymérisable et le second monomère polymérisable sont le styrène.

De manière particulièrement préférée dans le coupage de copolymères à blocs utilisable selon l'invention, le premier et le second monomère polymérisable ne sont pas le β -pinène.

Comme expliqué précédemment, le premier bloc thermoplastique et les seconds blocs thermoplastiques comprennent chacun au moins un bloc constitué d'unités issues du β -pinène.

De manière préférée, le taux d'unités issues du β -pinène dans le premier copolymère à bloc varie de 0,5 à 10 % en moles, de préférence de 1 à 5 % en moles par rapport au nombre de moles d'unités du premier copolymère à bloc.

De manière préférée, le taux d'unités issues du β -pinène dans le second copolymère à bloc varie de 0,5 à 10 % en moles, de préférence de 1 à 5 % en moles par rapport au nombre de moles d'unités du second copolymère à bloc.

Pour un taux de β -pinène inférieur à 10 % dans l'un ou l'autre des premier et second copolymères à blocs, la tenue thermique de la couche étanche aux gaz de gonflage est encore améliorée. De la même manière, pour un taux de β -pinène supérieur à 0,5 %, la présence de β -pinène peut permettre d'avoir un effet sur l'adhésion perceptible.

Le premier bloc thermoplastique représente généralement de 5 à 30 % en poids, de préférence de 10 à 25 % en poids par rapport au poids total du premier copolymère à blocs.

Les seconds blocs thermoplastiques représentent généralement de 5 à 30 % en poids de préférence de 10 à 25 % en poids par rapport au poids total du second copolymère à blocs.

De manière préférée, le premier copolymère à blocs représente de 5 à 35 % en poids, de préférence de 10 à 30 % en poids par rapport au poids du second copolymère à blocs.

Dans une variante tout particulièrement préférée de l'invention, le premier copolymère à blocs comprend un premier bloc élastomère constitué d'unités issues de l'isobutylène, et présentant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à -20°C , relié à une de ses extrémités à un premier bloc thermoplastique qui comprend un premier bloc constitué d'unités issues du styrène et un deuxième bloc constitué d'unités issues du β -pinène et le second copolymère à blocs comprend un second bloc élastomère constitué d'unités issues de l'isobutylène, et présentant une température de transition vitreuse

inférieure ou égale à -20°C , relié à chacune de ses deux extrémités à des seconds blocs thermoplastiques qui comprennent chacun un premier bloc constitué d'unités issues du styrène et un deuxième bloc constitué d'unités issues du β -pinène.

5 Dans un premier mode de cette variante, le premier copolymère à blocs est constitué de l'enchaînement des blocs suivants : polyisobutylène/polystyrène/poly- β -pinène et le deuxième copolymère à blocs est constitué de l'enchaînement des blocs suivants : poly- β -pinène/polystyrène/polyisobutylène/polystyrène/poly- β -pinène.

10 Dans un deuxième mode de cette variante, le premier copolymère à blocs est constitué de l'enchaînement des blocs suivants : polyisobutylène/poly- β -pinène/polystyrène et le deuxième copolymère à blocs est constitué de l'enchaînement des blocs suivants : polystyrène/poly- β -pinène/polyisobutylène/poly- β -pinène/polystyrène.

15 Le coupage de copolymères à blocs utilisables selon l'invention confère à la composition étanche aux gaz de gonflage qui le contient une forte capacité d'adhésion sur les composants en caoutchouc de l'objet pneumatique, notamment bandage pneumatique, qui lui sont adjacents.

20 En outre, ce coupage de copolymères à blocs, malgré sa nature thermoplastique, confère à la composition étanche aux gaz qui le contient une bonne cohésion à chaud du matériau, notamment à des températures allant de 150 à 200°C . Ces températures correspondent aux températures de cuisson de bandages pneumatiques. Cette cohésion à haute température permet un démoulage à chaud de ces pneumatiques sans altérer l'intégrité de la composition étanche aux gaz contenant le coupage de copolymères à blocs utilisable selon l'invention.

25 Aussi, le coupage de copolymères à blocs utilisable selon l'invention permet-il, de manière surprenante, de satisfaire un compromis de propriétés, souvent antinomiques, de cohésion à chaud de la composition qui le contient et d'adhésion de celle-ci sur les composants de caoutchouc qui lui sont adjacents dans l'objet pneumatique. Ce compromis de propriétés est atteint tout en

conservant les propriétés d'étanchéité et l'aptitude à la mise en œuvre de la composition comprenant ce coupage de copolymères à blocs, ainsi qu'en conférant des propriétés d'hystérèse améliorées (comparé au caoutchouc butyle) en tant que gomme intérieure pour bandage pneumatique.

5 Le coupage de copolymères à blocs utilisable dans la couche élastomère étanche de l'objet pneumatique selon l'invention peut être préparé par des procédés de synthèse connus en soi et décrits dans la littérature, notamment celle citée dans la présentation de l'état de la technique de la présente description. L'homme du métier saura choisir les conditions de polymérisation adéquates et réguler les différents paramètres des procédés de polymérisation afin d'aboutir aux caractéristiques spécifiques de structure du coupage de copolymères à blocs utilisable selon l'invention.

15 Le coupage de copolymères à blocs peut être préparé soit par synthèse séparée des deux copolymères à blocs du coupage suivie du mélange des deux copolymères à blocs, soit par synthèse en parallèle dans le même contenant des deux copolymères à blocs.

20 Plusieurs stratégies de synthèse peuvent être mises en œuvre en vue de préparer les copolymères à blocs utilisables selon l'invention.

Ces stratégies s'appliquent dans les deux cas évoqués ci-dessus de la préparation du coupage de copolymères à blocs.

25 En effet, l'homme du métier saura adapter ces stratégies au premier cas, c'est à dire à la synthèse séparée des deux copolymères à blocs puis à leur mélange mais aussi au deuxième cas, c'est-à-dire quand les copolymères à blocs sont synthétisés en parallèle dans le même contenant.

30 Une première stratégie consiste en une première étape de synthèse du ou des blocs élastomères par polymérisation cationique vivante des monomères à polymériser au moyen d'un amorceur monofonctionnel, pour préparer le premier copolymère à blocs, et/ou d'un amorceur difonctionnel, pour préparer le second copolymère à blocs. Ces amorceurs sont bien connus de l'homme de l'art.

Dans le cas où les deux copolymères à blocs sont synthétisés dans le même contenant, il faut bien comprendre qu'il est nécessaire d'avoir à la fois un amorceur monofonctionnel et un amorceur difonctionnel.

5 Cette étape est ensuite suivie d'une deuxième étape de synthèse du ou des blocs thermoplastiques par polymérisation soit d'au moins un premier et/ou second monomère polymérisable ou soit d'un monomère de β -pinène sur les blocs élastomères vivants obtenus dans la première étape, puis d'une troisième étape de synthèse du ou des blocs thermoplastiques par polymérisation respectivement soit d'un monomère de β -pinène ou soit d'au moins un premier et/ou second monomère polymérisable, sur les blocs vivants issus de la deuxième étape.

15 Ainsi, ces trois étapes sont consécutives, ce qui se traduit par l'ajout séquencé :

- des monomères à polymériser pour la préparation du ou des blocs élastomères : de l'isobutylène seul ou en mélange avec un ou plusieurs monomères diènes conjugués ;
- d'un ou des premiers et/ou seconds monomères polymérisables ou du β -pinène,
- du β -pinène ou d'un ou des premiers et ou seconds monomères polymérisables.

20 A chaque étape, le ou les monomères à polymériser peuvent ou non être ajoutés sous la forme d'une solution dans un solvant tel que décrit ci-après, en présence ou non d'un acide ou d'une base de Lewis tels que décrits ci-après.

30 Chacune de ces étapes peut être réalisée dans un même réacteur ou dans deux ou trois réacteurs de polymérisation différents. A titre préférentiel, ces deux étapes sont réalisées dans un seul et unique réacteur (synthèse en « one-pot »).

La polymérisation cationique vivante s'effectue classiquement en moyen d'un amorceur et éventuellement d'un acide de Lewis jouant le rôle de co-amorceur afin de former in situ un carbocation.

Habituellement sont ajoutés des composés électro-donneurs afin de conférer à la polymérisation un caractère vivant.

5 A titre d'illustration, les amorceurs monofonctionnels utilisables pour la préparation du premier copolymère à blocs utilisable selon l'invention peuvent être choisis parmi le (2-méthoxy-2-propyl)-benzène (éther de cumylméthyle), le (2-chloro-2-propyl)-benzène (chlorure de cumyle), le (2-hydroxy-2-propyl)-benzène et le (2-acétoxy-2-propyl)-benzène.

10 A titre d'illustration, les amorceurs difonctionnels utilisables pour la préparation du seconds copolymère à blocs utilisable selon l'invention peuvent être choisis parmi le 1,4-di(2-méthoxy-2-propyl)-benzène (ou éther de dicumylméthyle), le 1,4-di(2-chloro-2-propyl)-benzène (ou chlorure de dicumyle), le 1,4-di(2-hydroxy-2-propyl)-benzène, le 1,4-di(2-acétoxy-2-propyl)-benzène, le 2,6-dichloro-2,4,4,6-tétraméthylheptane et le 2,6-dihydroxy-2,4,4,6-heptane.

15 A titre préférentiel comme amorceur monofonctionnel, est utilisé le chlorure de cumyle.

20 A titre préférentiel comme amorceurs bifonctionnels, sont utilisés les éthers de dicumyle ou les halogénures de dicumyle et de préférence le chlorure de dicumyle.

25 Les acides de Lewis peuvent être choisis parmi les halogénures de métaux, de formule générale MX_n où M est un élément choisi parmi Ti, Zr, Al, Sn, P, B, X est un halogène tel que Cl, Br, F ou I et n correspondant au degré d'oxydation de l'élément M. On citera par exemple $TiCl_4$, $AlCl_3$, BCl_3 , BF_3 , $SnCl_4$, PCl_3 , PCl_5 . Les composés $TiCl_4$, $AlCl_3$ et BCl_3 sont utilisés à titre préférentiel, et $TiCl_4$ à titre encore plus préférentiel.

30 Les composés électro-donneurs peuvent être choisis parmi les bases de Lewis connues, tels que les pyridines, les amines, les amides, les esters, les sulfoxydes et autres. Parmi eux sont préférés le DMSO (diméthylsulfoxyde) et le DMAc (diméthylacétamide).

La polymérisation cationique vivante s'effectue dans un solvant inerte apolaire ou dans un mélange de solvants inertes apolaire et polaire.

Les solvants apolaires pouvant être utilisés pour la synthèse des copolymères à blocs utilisables selon l'invention sont par exemple les solvants hydrocarbonés, aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, tels que l'hexane, l'heptane, le cyclohexane, le méthylcyclohexane, le benzène ou le toluène.

Les solvants polaires pouvant être utilisés pour la synthèse des copolymères à blocs utilisables selon l'invention sont par exemple les solvants halogénés tels que les halogénures d'alcane, comme le chlorure de méthyle (ou chloroforme), le chlorure d'éthyle, le chlorure de butyle, le chlorure de méthylène (ou dichlorométhane) ou les chlorobenzènes (mono-, di- ou tri-chloro).

L'homme du métier saura choisir les conditions de température adéquates en vue d'atteindre les caractéristiques de masses moléculaires de ces copolymères.

Une deuxième stratégie de synthèse consiste à préparer séparément :

- un bloc élastomère téléchélique, pour préparer le second copolymère à blocs et/ou un bloc élastomère fonctionnel à l'une de ses extrémités de chaînes, pour préparer le premier copolymère à blocs, par polymérisation cationique vivante au moyen d'un amorceur monofonctionnel et/ou difonctionnel, suivie éventuellement de réaction de fonctionnalisation sur les extrémités de chaînes,

- puis à les faire réagir soit sur le ou les blocs thermoplastiques (premier et/ou second monomère polymérisable/ β -pinène) préalablement préparés par polymérisation anionique, soit sur l'un des au moins deux blocs des blocs thermoplastiques préalablement préparé (respectivement β -pinène ou premier et/ou second monomère polymérisable) puis à faire réagir le polymère ainsi formé sur l'autre des au moins deux blocs du ou des blocs thermoplastiques (respectivement premier et/ou second monomère polymérisable ou β -pinène) et ainsi de suite dans le cas où il y a plusieurs blocs β -pinène et/ou plusieurs blocs issus d'un premier et/ou d'un second monomère polymérisable. La nature des fonctions réactives à chacune des extrémités de chaînes des blocs élastomères et éventuellement du ou

des blocs thermoplastiques et la proportion de blocs thermoplastiques vivants par rapport aux blocs élastomères seront choisies par l'homme du métier pour l'obtention d'un coupage de copolymères à blocs utilisables selon l'invention.

5 L'halogénéation éventuelle des copolymères à blocs utilisables selon l'invention obtenu selon l'une ou l'autre des stratégies de synthèse est réalisée selon toute méthode connue de l'homme de l'art, notamment celles utilisées pour l'halogénéation du caoutchouc butyle et peut se faire par exemple au moyen de brome ou de chlore, 10 préférentiellement du brome, sur les unités issues de diènes conjugués de la chaîne polymérique des blocs élastomères, lorsqu'elles sont présentes, ou sur les unités issues du β -pinène.

A titre préférentiel, la préparation du coupage de copolymères à blocs utilisable selon l'invention sera réalisée par polymérisation 15 cationique vivante au moyen d'un amorceur monofonctionnel et d'un amorceur difonctionnel et par ajout des monomères à polymériser pour la synthèse des blocs élastomères, puis par ajout consécutif des monomères à polymériser pour la synthèse du ou des blocs thermoplastiques.

20 La présente invention n'est pas restreinte à un procédé de polymérisation spécifique à partir d'un tel mélange de monomères. Ce type de procédé est connu de l'homme de l'art. Ainsi des synthèses décrites dans l'art antérieur, notamment dans les documents brevet EP 731 112, US 4 946 899, US 5 260 383, peuvent être mise en œuvre par 25 analogie pour préparer le coupage de copolymères à blocs utilisable selon l'invention.

Le coupage de copolymères à blocs utilisable selon l'invention peut former à lui seul la composition élastomérique constitutive de la 30 couche élastomère étanche aux gaz ou bien être associé, dans cette couche élastomère à d'autres constituants.

Si d'éventuels autres élastomères sont utilisés dans cette composition élastomérique, le coupage de copolymères à blocs utilisable selon l'invention constitue les élastomères majoritaires en poids ; ils représentent alors plus de 50 %, plus préférentiellement

plus de 70 % en poids de l'ensemble des élastomères. De tels élastomères complémentaires minoritaires, pourraient être par exemple des élastomères diéniques tels que du caoutchouc naturel ou un polyisoprène synthétique, un caoutchouc butyle ou des élastomères thermoplastiques styréniques (TPS) autres que les copolymères à blocs utilisables selon l'invention, dans la limite de la compatibilité de leurs microstructures.

A titre d'élastomère TPS autre que les copolymères à blocs utilisables selon l'invention, peut être cité notamment un élastomère TPS choisi dans le groupe constitué par les copolymères blocs styrène/ butadiène/ styrène, les copolymères blocs styrène/ isoprène/ styrène, les copolymères blocs styrène/ isoprène/ butadiène/ styrène, les copolymères blocs styrène/ éthylène/ butylène/ styrène, les copolymères blocs styrène/ éthylène/ propylène/ styrène, les copolymères blocs styrène/ éthylène/ éthylène/ propylène/ styrène et les mélanges de ces copolymères. Plus préférentiellement, ledit élastomère TPS complémentaire éventuel est choisi dans le groupe constitué par les copolymères blocs styrène/ éthylène/ butylène/ styrène, les copolymères blocs styrène/ éthylène/ propylène/ styrène et les mélanges de ces copolymères.

Toutefois, selon un mode de réalisation préférentiel, le coupage de copolymères à blocs utilisables selon l'invention constitue les seuls élastomères présents dans la couche élastomère étanche aux gaz.

Le coupage de copolymère à blocs précédemment décrit est suffisant à lui seul pour que soit remplie la fonction d'étanchéité aux gaz vis-à-vis des objets pneumatiques dans lesquels il est utilisé.

Toutefois, selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, ce dernier est utilisé dans une composition qui comporte également, à titre d'agent plastifiant, une huile d'extension (ou huile plastifiante) dont la fonction est de faciliter la mise en œuvre, particulièrement l'intégration dans l'objet pneumatique par un abaissement du module et une augmentation du pouvoir tackifiant de la couche étanche aux gaz.

Ainsi dans ce mode de réalisation préférentiel de l'invention, la couche élastomère étanche aux gaz de gonflage comprend en outre une huile d'extension.

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

De préférence, l'huile d'extension est choisie dans le groupe constitué par les huiles polyoléfiniques (c'est-à-dire issues de la polymérisation d'oléfines, monooléfines ou dioléfines), les huiles
15 paraffiniques, les huiles naphéniques (à basse ou haute viscosité), les huiles aromatiques, les huiles minérales, et les mélanges de ces huiles.

Plus préférentiellement, l'huile d'extension est choisie parmi les huiles oléfiniques, et de préférence est une huile polyisobutylène. (en abrégé « PIB »). En effet, cette huile a démontré le meilleur compromis de propriétés comparativement aux autres huiles testées,
20 notamment à une huile conventionnelle du type paraffinique.

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

L'huile d'extension a de préférence une masse molaire moyenne en nombre allant de 350 à 4000 g/mol, plus préférentiellement allant de 400 à 3000 g/mol.

La masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) de l'huile d'extension, quand elle est présente, peut être déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) ; l'échantillon d'huile est préalablement solubilisé dans du tétrahydrofurane à une concentration d'environ 1g/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'éluion est le tétrahydrofurane, le débit de 1 ml/min, la température du système de 35°C et la durée d'analyse de 30 min. On utilise un jeu de deux colonnes WATERS de dénominations commerciales « STYRAGEL HT6E ». Le volume injecté de la solution de l'échantillon d'huile 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.

En effet, il a été montré que pour des masses moléculaires moyennes en nombre trop basses, il existe un risque de migration de l'huile à l'extérieur de la composition, tandis que des masses trop élevées peuvent entraîner une rigidification excessive de cette composition. Ce choix s'est avéré constituer un excellent compromis pour les applications visées, en particulier pour une utilisation dans un bandage pneumatique.

De manière préférée, l'huile d'extension est présente à une teneur supérieure à 5 pce, de préférence comprise entre 5 et 100 pce (parties en poids pour cent parties d'élastomères totaux, c'est-à-dire les copolymères à blocs utilisables selon l'invention ainsi que tout autre élastomère éventuel présent dans la composition ou couche élastomère).

En dessous du minimum indiqué, la composition élastomère risque de présenter une rigidité trop forte pour certaines applications tandis qu'au-delà du maximum préconisé, on s'expose à un risque de cohésion insuffisante de la composition et de perte d'étanchéité pouvant être néfaste selon l'application considérée.

Pour ces raisons, en particulier pour une utilisation de la composition étanche dans un bandage pneumatique, on préfère que le taux d'huile d'extension soit supérieur à 10 pce, notamment compris entre 10 et 90 pce, plus préférentiellement encore qu'il soit supérieur à
5 20 pce, notamment compris entre 20 et 80 pce.

La couche élastomère étanche aux gaz de gonflage décrite ci-dessus peut comporter par ailleurs les divers additifs usuellement présents dans les couches élastomères étanches aux gaz de gonflage connues de l'homme du métier.

10 On citera par exemple des charges renforçantes.

On peut utiliser tout type de charge renforçante connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques, par exemple du noir de carbone, une charge inorganique renforçante telle que de la silice, ou encore un
15 coupage de ces deux types de charge, notamment un coupage de noir de carbone et de silice.

Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, utilisés individuellement ou sous forme de mélanges, notamment les noirs du type HAF, ISAF, SAF conventionnellement utilisés dans les
20 pneumatiques (noirs dits de grade pneumatique). On peut aussi utiliser, selon les applications visées, des noirs de séries plus élevées FF, FEF, GPF, SRF. Les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés à l'élastomère diénique sous la forme d'un masterbatch, avant ou après greffage et de préférence après greffage
25 (voir par exemple demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600).

Comme charge inorganique renforçante autre que du noir de carbone, doit être entendu dans la présente demande, par définition, toute charge inorganique ou minérale par opposition au noir de carbone, capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un
30 agent de couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc destinée à la fabrication de pneumatiques ; 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 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 renforçante des mélanges de différentes charges renforçantes, en particulier de charges siliceuses et/ou alumineuses hautement dispersibles telles que décrites ci-après.

Comme charges inorganiques renforçantes autre que du noir de carbone 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_2O_3).

De préférence, le taux de charge renforçante dans la couche élastomère étanche varie de 10 à 200 pce, plus préférentiellement de 30 à 150 pce, en particulier de 50 à 120 pce, l'optimum étant, de manière connue en soi, différent selon les applications particulières visées.

Selon un mode de réalisation, la charge renforçante comprend majoritairement de la silice, de préférence le taux de noir de carbone présent dans la couche élastomère étanche étant inférieur à 20 pce plus préférentiellement inférieur à 10 pce (par exemple entre 0,5 et 20 pce, notamment de 1 à 10 pce).

De préférence, la charge renforçante comprend majoritairement du noir de carbone, voire est exclusivement constituée de noir de carbone.

Lorsque la charge renforçante comprend une charge nécessitant l'utilisation d'un agent de couplage pour établir la liaison entre la charge et l'élastomère, la couche élastomère étanche comprend en outre, de manière classique, un agent susceptible d'assurer efficacement cette liaison. Lorsque la silice est présente dans la couche élastomère étanche à titre de charge renforçante, on utilise de manière connue un agent de couplage (ou agent de liaison) au moins bifonctionnel destiné à assurer une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge inorganique (surface de ses particules) et l'élastomère thermoplastique, en particulier des organosilanes ou des polyorganosiloxanes bifonctionnels.

Dans la couche élastomère étanche utilisable selon l'invention, la teneur en agent de couplage varie préférentiellement de 0,5 à 12 pce, étant entendu qu'il est en général souhaitable d'en utiliser le moins possible. La présence de l'agent de couplage dépend de celle de la charge inorganique renforçante autre que du noir de carbone. Son taux est aisément ajusté par l'homme du métier selon le taux de cette charge; il est typiquement de l'ordre de 0,5 à 15 % en poids par rapport à la quantité de charge inorganique renforçante autre que du noir de carbone.

L'homme du métier comprendra qu'à titre de charge équivalente de la charge inorganique renforçante autre que noir de carbone, pourrait être utilisée une charge renforçante d'une autre nature, 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, nécessitant l'utilisation d'un agent de couplage pour établir la liaison entre la charge et l'élastomère thermoplastique.

La couche élastomère étanche utilisable selon l'invention peut également contenir, des charges organiques renforçantes qui peuvent remplacer tout ou partie des noirs de carbone ou des autres charges inorganiques renforçantes décrites plus haut. Comme exemples de charges organiques renforçantes, on peut citer les charges organiques de polyvinyle fonctionnalisées telles que décrites dans les demandes WO-A-2006/069792, WO-A-2006/069793, WO-A-2008/003434 et WO-A-2008/003435.

A titre d'autres additifs usuellement présents dans les couches élastomères étanches aux gaz de gonflage connues de l'homme du métier, on citera par exemple des charges non renforçantes ou inertes, des agents colorants avantageusement utilisables pour la coloration de la composition, des charges lamellaires améliorant encore l'étanchéité (par exemple les phyllosilicates tels que kaolin, talc, mica, graphite, argiles ou argiles modifiées (« organo clays »), des plastifiants autres que les huiles d'extension précitées, des agents de protection tels que les antioxydants ou les 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.

5 La couche élastomère étanche aux gaz précédemment décrite est un composé solide (à 23°C) et élastique, qui se caractérise notamment, grâce à sa formulation spécifique, par une très haute souplesse et très haute déformabilité.

10 Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, cette couche élastomère étanche aux gaz présente un module sécant en extension, à 10 % d'allongement (noté M10), qui est inférieur à 2 MPa, plus préférentiellement inférieur à 1,5 MPa (notamment inférieur à 1 MPa). Cette grandeur est mesurée en première élongation (c'est-à-dire sans cycle d'accommodation) à une température de 23°C, avec une vitesse de traction de 500 mm/min (norme ASTM D412), et rapportée à la section initiale de l'éprouvette.

15 La couche élastomère étanche aux gaz précédemment décrite est utilisable comme couche étanche aux gaz dans tout type d'objet pneumatique. A titre d'exemples de tels objets pneumatiques, on peut citer les bateaux pneumatiques, les ballons ou balles utilisées pour le jeu ou le sport.

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

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

30 La couche étanche aux gaz a préférentiellement une épaisseur supérieure ou égale à 0,05 mm, de préférence allant de 0,1 à 10 mm, et plus préférentiellement allant de 0,1 à 2 mm.

On comprendra aisément que, selon les domaines d'application spécifiques, les dimensions et les pressions en jeu, le mode de mise en

œuvre de l'invention peut varier, la couche élastomère étanche aux gaz comportant alors plusieurs gammes d'épaisseur préférentielles.

5 Ainsi par exemple, pour des bandages pneumatiques de type tourisme, elle peut avoir une épaisseur d'au moins 0,4 mm, préférentiellement comprise entre 0,8 et 2 mm. Selon un autre exemple, pour des bandages pneumatiques de véhicules poids lourds ou agricole, l'épaisseur préférentielle peut se situer entre 1 et 3 mm. Selon un autre exemple, pour des bandages pneumatiques de véhicules dans le domaine du génie civil ou pour avions, l'épaisseur préférentielle peut se situer entre 2 et 10 mm.

10 L'objet pneumatique selon l'invention est de préférence un bandage pneumatique.

De manière générale, l'objet 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.

15 A titre de poids lourds, on pourra notamment comprendre des métros, des bus et des engins de transport routier tels que camions, tracteurs, remorques et véhicules hors-la-route comme les engins agricoles ou de génie civil.

20 L'invention concerne également un procédé pour étanchéifier un objet pneumatique vis-à-vis des gaz de gonflage, dans lequel on incorpore audit objet pneumatique lors de sa fabrication, ou on ajoute audit objet pneumatique après sa fabrication, une couche élastomère étanche aux gaz de gonflage telle que définie précédemment.

25 De manière préférée dans ce procédé d'étanchéification, la couche élastomère étanche aux gaz de gonflage est déposée sur la paroi interne de l'objet pneumatique.

30 Dans une variante particulière de ce procédé, l'objet pneumatique est un bandage pneumatique.

Dans cette variante particulière, au cours d'une première étape, la couche élastomère étanche aux gaz de gonflage est déposée à plat sur un tambour de confection, avant de recouvrir ladite couche

élastomère étanche aux gaz de gonflage du reste de la structure du bandage pneumatique.

Enfin, l'invention concerne l'utilisation comme couche étanche aux gaz de gonflage, dans un objet pneumatique, d'une couche
5 élastomère telle que définie précédemment.

L'invention ainsi que ses avantages seront compris de manière plus approfondie, à la lumière de la figure unique qui schématise, en coupe radiale, un bandage pneumatique conforme à l'invention, ainsi que des exemples de réalisation qui suivent.

10 La figure unique annexée représente de manière très schématique (sans respect d'une échelle spécifique), une coupe radiale d'un bandage pneumatique conforme à l'invention.

Ce bandage pneumatique 1 comporte un sommet 2 renforcé par une armature de sommet ou ceinture 6, deux flancs 3 et deux
15 bourrelets 4, chacun de ces bourrelets 4 étant renforcé avec une tringle 5. Le sommet 2 est surmonté d'une bande de roulement non représentée sur cette figure schématique. Une armature de carcasse 7 est enroulée autour des deux tringles 5 dans chaque bourrelet 4, le retournement 8 de cette armature 7 étant par exemple disposé vers
20 l'extérieur du pneumatique 1 qui est représenté monté sur sa jante 9. L'armature de carcasse 7 est de manière connue en soi constituée d'au moins une nappe renforcée par des câbles dits « radiaux », par exemple textile ou métalliques, c'est-à-dire que ces câbles sont disposés pratiquement parallèles les uns aux autres et s'étendent d'un bourrelet
25 à l'autre de manière à former un angle compris entre 80° et 90° avec le plan circonférentiel médian (plan perpendiculaire à l'axe de rotation du pneumatique qui est situé à mi-distance des deux bourrelets 4 et passe par le milieu de l'armature de sommet 6).

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

Cette couche interne (ou « inner liner ») couvre toute la paroi interne du bandage pneumatique, se prolongeant d'un flanc à l'autre, au moins jusqu'au niveau du crochet de jante lorsque le bandage

pneumatique est en position montée. Elle définit la face radialement interne dudit bandage destinée à protéger l'armature de carcasse de la diffusion d'air provenant de l'espace 11 intérieur au bandage. Elle permet le gonflement et le maintien sous pression du bandage pneumatique ; ses propriétés d'étanchéité doivent lui permettent de garantir un taux de perte de pression relativement faible et de maintenir le bandage gonflé, en état de fonctionnement normal, pendant une durée suffisante, normalement de plusieurs semaines ou plusieurs mois.

10 Contrairement à un bandage pneumatique conventionnel utilisant une composition à base de caoutchouc butyle, le bandage pneumatique conforme à l'invention utilise dans cet exemple, comme couche 10 étanche aux gaz de gonflage, un élastomère thermoplastique sous forme d'un mélange de copolymères à blocs tel que décrit plus haut.

Le pneumatique pourvu de sa couche étanche à l'air 10 tel que décrite ci-dessus peut être réalisé avant ou après vulcanisation (ou cuisson).

20 Méthodes de mesures

1) Test d'étanchéité

Pour cette analyse, on a utilisé un perméamètre à parois rigides, placé dans une étuve (température de 60°C dans le cas présent), muni d'un capteur de pression relative (étalonné dans le domaine de 0 à 6 bars) et relié à un tube équipé d'une valve de gonflage. Le perméamètre peut recevoir des éprouvettes standards sous forme de disque (par exemple de diamètre 65 mm dans le cas présent) et d'épaisseur uniforme pouvant aller jusqu'à 1,5 mm (0,5 mm dans le cas présent). Le capteur de pression est connecté à une carte d'acquisition de données National Instruments (acquisition quatre voies analogiques 0-10 V) qui est reliée à un ordinateur réalisant une acquisition en continu avec une fréquence de 0,5 Hz (1 point toutes les

deux secondes). Le coefficient de perméabilité (K) est mesuré à partir de la droite de régression linéaire donnant la pente α de la perte de pression à travers l'éprouvette testée en fonction du temps, après stabilisation du système c'est-à-dire obtention d'un régime stable au cours duquel la pression décroît linéairement en fonction du temps. Une valeur arbitraire de 100 est donnée pour l'étanchéité à l'air du témoin, un résultat supérieur à 100 indiquant une augmentation de l'étanchéité à l'air donc une diminution de la perméabilité.

2) Test d'adhésion (ou pelage) : couche élastomère étanche aux gaz de gonflage / couche à base d'un élastomère diénique

Des tests d'adhésion (tests de pelage) ont été conduits pour tester l'aptitude de la couche élastomère étanche aux gaz 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 mince de composition étanche aux gaz entre deux tissus calandrés le premier avec un élastomère SIBS (1,5 mm) et l'autre avec le mélange diénique considéré (1,2 mm). Une amorce de rupture est insérée entre les deux tissus calandrés en extrémité de la couche mince.

L'éprouvette après assemblage a été vulcanisée à 180°C sous pression pendant 10 minutes. Des bandes de 30 mm de largeur ont été découpées au massicot. Les deux côtés de l'amorce de rupture ont été ensuite placées dans les mors d'une 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.

5 Une valeur arbitraire de 100 est donnée pour l'adhésion du témoin, un résultat supérieur à 100 indiquant une augmentation de l'adhésion.

10 3) Test de tenue thermique (ou test de détermination d'une température de ramollissement)

Pour caractériser la température de ramollissement d'une composition élastomérique, on utilise le test suivant :

15 • Appareillage : analyseur mécanique dynamique (DMA Q800) commercialisé par la société TA Instruments ;

• Echantillon : de forme cylindrique, il est réalisé au moyen d'un emporte pièce et mesure en moyenne 13 mm de diamètre pour une épaisseur de 2 mm ;

20 • Sollicitation : le porte échantillon se présente sous la forme d'un mors de compression ; cette pièce est constituée d'un plateau supérieur mobile (15 mm de diamètre) et d'un plateau inférieur fixe (15 mm de diamètre) ; l'échantillon est placé entre ces deux plateaux ; la pièce mobile permet d'appliquer une contrainte définie sur l'échantillon, de 1N ; l'ensemble est placé dans un four permettant de
25 réaliser une rampe de température de l'ambiante à 180°C à 3°C/mn pendant laquelle on enregistre la déformation de l'échantillon ;

30 • Interprétation : les résultats se présentent sous forme de courbe de déformation de l'échantillon en fonction de la température ; on considère la température de ramollissement comme celle pour laquelle le matériau présente une diminution de son épaisseur de 10 %.

Une valeur arbitraire de 100 est donnée pour la tenue thermique du témoin, un résultat supérieur à 100 indiquant une augmentation de la tenue thermique.

Exemple 1 : Préparation d'un copolymère à blocs de référence (polymère 1) – copolymère à blocs styrène/isobutylène/styrène

5 Le copolymère à blocs (polymère 1) est synthétisé comme suit :

Un ballon séparable (récipient de polymérisation) de 500 ml est mis sous azote, puis du n-hexane (séché sur tamis moléculaire, 23,8 ml) et du chlorure de butyle (séché sur tamis moléculaire, 214,4 ml) sont ajoutés au moyen d'une seringue. Le récipient de polymérisation est ensuite refroidi par immersion dans un bain sec glace/méthanol à -70°C. Un tube d'alimentation en Téflon est connecté à un flacon de collecte en verre résistant à la pression équipé avec un robinet à trois voies et contenant de l'isobutylène (75 ml, 794 mmol), l'isobutylène est ajouté au récipient de polymérisation au moyen d'une pression d'azote. Ensuite, le chlorure de p-dicumyle (0,1248 g, 0,540 mmol) et l' α -picoline (0,1026 g, 1,10 mmol) sont additionnés. Puis, le tétrachlorure de titane (0,84 ml, 7,70 mmol) est additionné afin de démarrer la polymérisation. Après une agitation d'une heure à la même température (-70°C), un échantillon de la solution de polymérisation (environ 1 ml) est extrait de la solution totale de polymérisation.

Le styrène (9,79 g, 94,1 mmol), précédemment refroidi à -70°C, est ensuite ajouté dans le récipient de polymérisation. 45 mn après l'addition du styrène, la solution de polymérisation est versée dans de l'eau chaude (500 ml) afin de stopper la réaction et, ce mélange est alors agité pendant 30 mn. Ensuite, la solution de polymérisation est lavée avec de l'eau désionisée (3x 500 ml). 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 le copolymère à blocs. Les masses moléculaires moyennes en poids du bloc central (polyisobutylène) et du copolymère à blocs entier sont mesurées par chromatographie sur gel perméable (GPC) telle que définie précédemment et la température de transition vitreuse est

mesurée selon la méthode DMA telle que définie précédemment. Ces données sont rassemblées dans le tableau I, ci-après.

5 Exemple 2 : préparation d'un copolymère à blocs comparatif
(polymère 2) – copolymère à blocs β -
pinène/styrène/isobutylène/styrène/ β -pinène

Le copolymère à blocs (polymère 2) est synthétisé comme suit :

10 Un ballon séparable (récipient de polymérisation) de 2 litres
est mis sous azote, puis du n-hexane (séché sur tamis moléculaire,
192 ml) et du chlorure de butyle (séché sur tamis moléculaire, 768 ml)
sont ajoutés au moyen d'une seringue. Le récipient de polymérisation
est ensuite refroidi par immersion dans un bain sec glace/méthanol à
15 -70°C . Un tube d'alimentation en Téflon est connecté à un flacon de
collecte en verre résistant à la pression équipé avec un robinet à trois
voies et contenant de l'isobutylène (175 ml, 1852 mmol), l'isobutylène
est ajouté au récipient de polymérisation au moyen d'une pression
d'azote. Ensuite, le chlorure de p-dicumyle (0,1413 g, 0,611 mmol) et
20 l' α -picoline (1,7091 g, 18,3 mmol) sont additionnés. Puis, le
tétrachlorure de titane (5,36 ml, 48,9 mmol) est additionné afin de
démarrer la polymérisation. Après une agitation de 90 minutes à la
même température (-70°C), un échantillon de la solution de
polymérisation (environ 1 ml) est extrait de la solution totale de
polymérisation.

25 Le styrène (28,9 ml, 251 mmol) est ensuite ajouté et le milieu
est agité jusqu'à ce que le taux de conversion du styrène ait atteint
70 %. La conversion du styrène est suivie par chromatographie en
phase gazeuse. Ensuite, le β -pinène (7,47 ml, 47,7 mmol),
précédemment refroidis à -70°C , est ajouté dans le récipient de
30 polymérisation.

Après 30 minutes, du tétrachlorure de titane (0,30 ml, 2,74
mmol) est encore ajouté et le milieu est agité pendant 20 minutes. La
solution de polymérisation est alors versée dans de l'eau chaude (2
litres) afin de stopper la réaction et, ce mélange est alors agité pendant

30 mn. Ensuite, la solution de polymérisation est lavée avec de l'eau désionisée (3x 2 L). 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 le copolymère à blocs. Les masses moléculaires moyennes en poids du bloc central (polyisobutylène) et du copolymère à blocs entier sont mesurées par chromatographie sur gel perméable (GPC) telle que définie précédemment et la température de transition vitreuse est mesurée selon la méthode DMA telle que définie précédemment. Ces données sont rassemblées dans le tableau I, ci-après.

Exemple 3 : préparation d'un polymère à base d'un coupage de copolymères à blocs utilisable dans l'objet pneumatique selon l'invention (polymère 3) – copolymère à blocs β -pinène/styrène/isobutylène/styrène/ β -pinène (copolymère triblocs) et copolymère à blocs isobutylène/styrène/ β -pinène (copolymère diblocs) (10 % en poids de copolymère diblocs par rapport au copolymère triblocs)

Le polymère 3 est synthétisé comme suit :

Un ballon séparable (récipient de polymérisation) de 5 litres est mis sous azote, puis du n-hexane (séché sur tamis moléculaire, 576 ml) et du chlorure de butyle (séché sur tamis moléculaire, 2306 ml) sont ajoutés au moyen d'une seringue. Le récipient de polymérisation est ensuite refroidi par immersion dans un bain sec glace/méthanol à -70°C. Un tube d'alimentation en Téflon est connecté à un flacon de collecte en verre résistant à la pression équipé avec un robinet à trois voies et contenant de l'isobutylène (547 ml, 5791 mmol), l'isobutylène est ajouté au récipient de polymérisation au moyen d'une pression d'azote. Ensuite, le chlorure de p-dicumyle (0,3978 g, 1,72 mmol), le chlorure de cumyle (0,0591 g, 0,382 mmol) et l' α -picoline (5,1324 g, 55,1 mmol) sont additionnés. Puis, le tétrachlorure de titane (16,0 ml, 146 mmol) est additionné afin de démarrer la polymérisation. Après une agitation de 70 minutes à la

même température (-70°C), un échantillon de la solution de polymérisation (environ 1 ml) est extrait de la solution totale de polymérisation.

5 Le styrène (90,2 ml, 783 mmol) est ensuite ajouté et le milieu est agité jusqu'à ce que le taux de conversion du styrène ait atteint 70 %. La conversion du styrène est suivie par chromatographie en phase gazeuse. Ensuite, le β -pinène (23,4 ml, 149 mmol), précédemment refroidis à -70°C, est ajouté dans le récipient de polymérisation.

10 Après 60 minutes, la solution de polymérisation est alors versée dans de l'eau chaude (5 litres) afin de stopper la réaction et, ce mélange est alors agité pendant 30 mn. Ensuite, la solution de polymérisation est lavée avec de l'eau désionisée (3x 5 L). Le solvant et les analogues sont évaporés à partir du brut de réaction lavé sous
15 pression réduite à 80°C pendant 24 heures pour obtenir les copolymères à blocs. Les masses moléculaires moyennes en poids des blocs centraux (polyisobutylène) et du second copolymère à blocs entier (celui comprenant deux blocs thermoplastiques) sont mesurées par chromatographie sur gel perméable (GPC) telle que définie
20 précédemment et la température de transition vitreuse des blocs élastomères du copolymère diblocs et du copolymère triblocs est mesurée selon la méthode DMA telle que définie précédemment. Ces données sont rassemblées dans le tableau I, ci-après.

25 Exemple 4 : préparation d'un polymère à base d'un coupage de copolymères à blocs utilisable dans l'objet pneumatique selon l'invention (polymère 4) – copolymère à blocs β -pinène/styrène/isobutylène/styrène/ β -pinène (copolymère triblocs) et copolymère à blocs isobutylène/styrène/ β -pinène (copolymère diblocs)
30 (20 % en poids de copolymère diblocs par rapport au copolymère triblocs)

Le polymère 4 est préparé de la même manière que le polymère 3, avec des quantités différentes pour les espèces suivantes : n-hexane

(4989 mmol) ; chlorure de butyle (24981 mmol) ; isobutylène (6510 mmol) ; chlorure de p-dicumyle (1,72 mmol) ; chlorure de cumyle (0,86 mmol) ; α -picoline (61,9 mmol) ; tétrachlorure de titane (165 mmol) ; styrène (879 mmol) ; β -pinène (134 mmol).

5 Les masses moléculaires moyennes en poids des blocs centraux (polyisobutylène) et du second copolymère à blocs entier (celui comprenant deux blocs thermoplastiques) ainsi que la température de transition vitreuse des blocs élastomères du copolymère diblocs et du
10 copolymère triblocs sont mesurées de la même manière que dans l'exemple 3. Ces données sont rassemblées dans le tableau I, ci-après.

Exemple 5 : préparation d'un polymère à base d'un coupage de copolymères à blocs utilisable dans l'objet pneumatique selon l'invention (polymère 5) – copolymère à blocs β -
15 pinène/styrène/isobutylène/styrène/ β -pinène (copolymère triblocs) et copolymère à blocs isobutylène/styrène/ β -pinène (copolymère diblocs) (40 % en poids de copolymère diblocs par rapport au copolymère triblocs)

20 Le polymère 5 est préparé de la même manière que le polymère 3, avec des quantités différentes pour les espèces suivantes : n-hexane (6656 mmol) ; chlorure de butyle (33325 mmol) ; isobutylène (8686 mmol) ; chlorure de p-dicumyle (1,72 mmol) ; chlorure de cumyle (2,29 mmol) ; α -picoline (82,6 mmol) ; tétrachlorure de titane
25 (220 mmol) ; styrène (1170 mmol) ; β -pinène (134 mmol).

Les masses moléculaires moyennes en poids des blocs centraux (polyisobutylène) et du second copolymère à blocs entier (celui comprenant deux blocs thermoplastiques) ainsi que la température de transition vitreuse des blocs élastomères du copolymère diblocs et du
30 copolymère triblocs sont mesurées de la même manière que dans l'exemple 3. Ces données sont rassemblées dans le tableau I, ci-après.

Tableau I

5 Ce tableau rassemble les valeurs de masses molaires moyennes en poids (Mw) du copolymère à blocs seul (pour les références 1 et 2) ou du second copolymère à blocs (pour les références 3, 4 et 5), les
 10 taux des unités issues du β -pinène du copolymère à blocs seul (pour les références 1 et 2) ou dans le mélange (pour les références 3, 4 et 5) en moles par rapport au nombre de moles d'unités du copolymère à blocs seul (pour les références 1 et 2) ou du mélange (pour les
 15 références 3, 4 et 5) (% β -pinène), le pourcentage en poids du ou des blocs thermoplastiques dans le copolymère à blocs seul (pour les références 1 et 2) ou dans le mélange (pour les références 3, 4 et 5) (% blocs TP), le pourcentage en poids du premier copolymère à blocs (copolymère diblocs) par rapport au poids du second copolymère à blocs (copolymère triblocs) (% diblocs) et la température de transition vitreuse des blocs élastomères du copolymère à bloc seul (pour les
 20 références 1 et 2) ou des blocs élastomères du mélange (pour les références 3, 4 et 5). Dans le cas du mélange, la valeur de la température de transition vitreuse est identique que les copolymères soit diblocs ou triblocs.

	1 (Réf.)	2 (Comp.)	3 (Inv.)	4 (Inv.)	5 (Inv.)
Mw (en kg/mol)	100	200	190	180	160
% β-pinène	0	2,3	2,3	2,3	2,3
% blocs TP	15	15	15	15	15
% diblocs	0	0	10	20	40
Tg élastomère	-60°C	-59°C	-62°C	-59°C	-59°C

Exemple 6 : préparation et évaluation de couche élastomère étanche aux gaz de gonflage (matrice 100 % coupage de copolymères à blocs)

5 Les copolymères à blocs (polymères 1 et 2) et les coupages de copolymères à blocs (polymères 3 et 4, ayant respectivement 10 et 20 % en poids de copolymère diblocs par rapport au copolymère triblocs) obtenus ci-dessus ont été formulés dans des couches étanches aux gaz de gonflage constituées de 100 % de copolymère à blocs
10 (respectivement couches 1 et 2) ou de 100 % du coupage de copolymères à blocs (respectivement couches 3 et 4).

Les couches en thermoplastique élastomères étanches de l'invention sont préparées de façon classique, par exemple, par incorporation du ou des copolymères à blocs dans une extrudeuse bi-
15 vis, de façon à réaliser la fusion de la matrice, puis utilisation d'une filière plate permettant de réaliser la couche thermoplastique. Plus généralement, la mise en forme du thermoplastique peut être faite par toute méthode connue de l'homme du métier : extrusion, calandrage, extrusion soufflage, injection, film coulé (« cast film » en anglais).

20 Les propriétés de ces couches étanches ont ensuite été évaluées.

Les données sont rassemblées dans le tableau II ci-dessous.

25 Tableau II

Ce tableau rassemble les valeurs normalisées (par rapport à la couche 1) de l'étanchéité, de l'adhésion et de la tenue thermique des couches élastomères préparées au moyen des polymères précédemment
30 synthétisés ci-dessus.

	Etanchéité	Adhésion	Tenue thermique
Couche 1	100	100	100
Couche 2	70	240	142
Couche 3	84	800	124
Couche 4	82	720	112

La comparaison des performances d'étanchéité des couches utilisables selon l'invention 3 et 4 et de la couche comparative 2 met en évidence que la présence de coupage de copolymères à blocs améliore encore la performance d'étanchéité et cela alors que la couche 2 présente déjà des résultats satisfaisants. La présence de coupage de copolymères à blocs permet également d'obtenir une performance en adhésion bien meilleure, cela alors que la couche 2 présente déjà de bons résultats et cela sans dégradation de la tenue thermique.

Exemple 7 : préparation d'un copolymère à blocs comparatif (polymère 6) – copolymère à blocs β -pinène/styrène/isobutylène/styrène/ β -pinène

Le polymère 6 est préparé de la même manière que le polymère 2, avec des quantités différentes pour les espèces suivantes : n-hexane (902 mmol) ; chlorure de butyle (4516 mmol) ; isobutylène (1303 mmol) ; chlorure de p-dicumyle (0,61 mmol) ; α -picoline (18,3 mmol) ; tétrachlorure de titane (37 mmol puis 1,8 mmol) ; styrène (250 mmol) ; β -pinène (47,6 mmol).

Les masses moléculaires moyennes en poids du bloc central (polyisobutylène) et du copolymère à blocs entier ainsi que la température de transition vitreuse sont mesurées de la même manière que dans l'exemple 2. Ces données sont rassemblées dans le tableau III, ci-après.

Exemple 8 : préparation d'un polymère à base d'un coupage de copolymères à blocs utilisable dans l'objet pneumatique selon l'invention (polymère 7) – copolymère à blocs β -pinène/styrène/isobutylène/styrène/ β -pinène et copolymère à blocs isobutylène/styrène/ β -pinène (40 % en poids de copolymère diblocs par rapport au copolymère triblocs)

Le polymère 7 est préparé de la même manière que le polymère 3, avec des quantités différentes pour les espèces suivantes : n-hexane (4630 mmol) ; chlorure de butyle (23186 mmol) ; isobutylène (6130 mmol) ; chlorure de p-dicumyle (1,72 mmol) ; chlorure de cumyle (2,29 mmol) ; α -picoline (91,2 mmol) ; tétrachlorure de titane (198 mmol) ; styrène (1178 mmol) ; β -pinène (134 mmol).

Les masses moléculaires moyennes en poids des blocs centraux (polyisobutylène) et du second copolymère à blocs entier (celui comprenant deux blocs thermoplastiques) ainsi que la température de transition vitreuse des blocs élastomères du copolymère diblocs et du copolymère triblocs sont mesurées de la même manière que dans l'exemple 3. Ces données sont rassemblées dans le tableau III, ci-après.

Tableau III

Ce tableau rassemble les valeurs de masses molaires moyennes en poids (M_w) du copolymère à blocs seul (pour la référence 6) ou du second copolymère à blocs (pour la référence 7), les taux des unités issues du β -pinène du copolymère à blocs seul (pour la référence 6) ou dans le mélange (pour la référence 7) en moles par rapport au nombre de moles d'unités du copolymère à blocs seul (pour la référence 6) ou du mélange (pour la référence 7) (% β -pinène), le pourcentage en poids du ou des blocs thermoplastiques dans le copolymère à blocs seul (pour la référence 6) ou dans le mélange (pour la référence 7) (% blocs TP), le pourcentage en poids du premier copolymère à blocs (copolymère diblocs) par rapport au poids du second copolymère à

blocs (copolymère triblocs) (% diblocs) et la température de transition vitreuse des blocs élastomères du copolymère à bloc seul (pour la référence 6) ou des blocs élastomères du mélange (pour la référence 7). Dans le cas du mélange, la valeur de la température de transition vitreuse est identique que les copolymères soit diblocs ou triblocs.

	6 (Réf.)	7 (Inv.)
Mw (en kg/mol)	150	120
% β-pinène	3,1	1,9
% blocs TP	20	20
% diblocs	0	40
Tg élastomère	-58°C	-57°C

Exemple 9 : préparation et évaluation de couche élastomère étanche aux gaz de gonflage

Les polymères 6 et 7 précédemment décrits sont également utilisés pour préparer des couches étanches aux gaz (couches 6 et 7).

Ces couches sont préparées à partir des ingrédients et des teneurs du tableau IV ci-dessous.

Les couches en thermoplastique élastomères étanches de l'invention sont préparées de façon classique, par exemple, par incorporation des différents composants dans une extrudeuse bi-vis, de façon à réaliser la fusion de la matrice et une incorporation de tous les ingrédients, puis utilisation d'une filière plate permettant de réaliser la couche thermoplastique. Plus généralement, la mise en forme du thermoplastique peut être faite par toute méthode connue de l'homme

du métier : extrusion, calandrage, extrusion soufflage, injection, cast film.

Tableau IV

5

	Couche 6	Couche 7
Polymère 6	100 pce	-
Polymère 7	-	100 pce
Huile d'extension (PIB Indopol)	67 pce	67 pce
Charge (SYA21R de Yamaguchi)	27 pce	27 pce

Les propriétés de ces couches étanches ont ensuite été évaluées.

Les données sont rassemblées dans le tableau V ci-dessous.

10

Tableau V

Ce tableau rassemble les valeurs normalisées (par rapport à la couche 1 du tableau II) de l'étanchéité, de l'adhésion et de la tenue thermique des couches élastomères préparées au moyen des polymères précédemment synthétisés ci-dessus.

15

	Etanchéité	Adhésion
Couche 6	81	120
Couche 7	102	320

La comparaison des performances d'étanchéité de la couche utilisable selon l'invention 7 et de la couche comparative 6 met en évidence que l'absence de coupage de copolymères à blocs nuit à la performance d'étanchéité alors que la présence d'un coupage permet d'améliorer l'étanchéité tout en conduisant à une performance en adhésion bien meilleure.

REVENDICATIONS

1. Objet pneumatique pourvu d'une couche élastomère étanche
aux gaz de gonflage, ladite couche élastomère comportant
majoritairement un coupage des deux élastomères thermoplastiques
5 suivants :

a) un premier élastomère thermoplastique sous forme d'un
premier copolymère à blocs qui comprend un premier bloc élastomère
comportant au moins des unités issues de l'isobutylène, et présentant
une température de transition vitreuse inférieure ou égale à -20°C ,
10 relié à une de ses extrémités à un premier bloc thermoplastique,
ledit premier bloc thermoplastique comprenant au moins un premier
bloc constitué d'unités issues d'au moins un premier monomère
polymérisable et au moins un deuxième bloc constitué d'unités issues
du β -pinène,

b) un second élastomère thermoplastique sous forme d'un
second copolymère à blocs qui comprend un second bloc élastomère
comportant au moins des unités issues de l'isobutylène, et présentant
une température de transition vitreuse inférieure ou égale à -20°C ,
relié à chacune de ses deux extrémités à des seconds blocs
20 thermoplastiques,
lesdits seconds blocs thermoplastiques comprenant chacun au moins un
premier bloc constitué d'unités issues d'au moins un second monomère
polymérisable et au moins un deuxième bloc constitué d'unités issues
du β -pinène.

2. Objet selon la revendication 1, caractérisé en ce que le ou
les premiers monomères polymérisables sont choisis parmi les
monomères styréniques, et de préférence le premier monomère
polymérisable est le styrène.

3. Objet selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le
ou les seconds monomères polymérisables sont choisis parmi les
monomères styréniques, et de préférence le second monomère
polymérisable est le styrène.
30

4. Objet selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le premier copolymère à blocs présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 15 à 150 kg/mol, de préférence de 60 à 125 kg/mol.
- 5 5. Objet selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le second copolymère à blocs présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 30 à 300 kg/mol, de préférence de 120 à 250 kg/mol.
- 10 6. Objet selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le taux d'unités issues du β -pinène dans le premier copolymère à bloc varie de 0,5 à 10 % en moles, de préférence de 1 à 5 % en moles, par rapport au nombre de moles d'unités du premier copolymère à bloc.
- 15 7. Objet selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le taux d'unités issues du β -pinène dans le second copolymère à bloc varie de 0,5 à 10 % en moles, de préférence de 1 à 5 % en moles, par rapport au nombre de moles d'unités du second copolymère à bloc.
- 20 8. Objet selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le premier bloc thermoplastique représente de 5 à 30 % en poids, de préférence de 10 à 25 % en poids, par rapport au poids total du premier copolymère à blocs.
- 25 9. Objet selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les seconds blocs thermoplastiques représentent de 5 à 30 % en poids, de préférence de 10 à 25 % en poids, par rapport au poids total du second copolymère à blocs.
- 30 10. Objet selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le premier bloc élastomère présente une température de transition vitreuse inférieure ou égale à -40°C , de préférence inférieure ou égale à -50°C .
11. Objet selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le second bloc élastomère présente une température de transition vitreuse inférieure ou égale à -40°C , de préférence inférieure ou égale à -50°C .

12. Objet selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le premier bloc élastomère comprend de 0,5 à 6 % en poids d'unités issues d'un ou plusieurs premiers diènes conjugués, de préférence de 1,5 à 5 % en poids, par rapport au poids total du premier bloc élastomère.

13. Objet selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le second bloc élastomère comprend de 0,5 à 6 % en poids d'unités issues d'un ou plusieurs seconds diènes conjugués, de préférence de 1,5 à 5 % en poids, par rapport au poids total du second bloc élastomère.

14. Objet selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce que le ou les premiers diènes conjugués et/ou le ou les seconds diènes conjugués sont choisis parmi l'isoprène, le 1,3-butadiène, le 1-méthylbutadiène, le 2-méthylbutadiène, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,4-diméthyl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2-méthyl-1,3-pentadiène, le 3-méthyl-1,3-pentadiène, le 4-méthyl-1,3-pentadiène, le 2,3-diméthyl-1,3-pentadiène, le 1,3-hexadiène, le 2-méthyl-1,3-hexadiène, le 3-méthyl-1,3-hexadiène, le 4-méthyl-1,3-hexadiène, le 5-méthyl-1,3-hexadiène, le 2,3-diméthyl-1,3-hexadiène, le 2,4-diméthyl-1,3-hexadiène, le 2,5-diméthyl-1,3-hexadiène, le 2-neopentylbutadiène, le 1,3-cyclopentadiène, le 1,3-cyclohexadiène, le 1-vinyl-1,3-cyclohexadiène, et leurs mélanges.

15. Objet selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le premier copolymère à blocs représente de 5 à 35 % en poids, de préférence de 10 à 30 % en poids, par rapport au poids du second copolymère à blocs.

16. Objet selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche élastomère étanche aux gaz de gonflage comprend en outre une huile d'extension.

17. Objet selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'huile d'extension est choisie dans le groupe constitué par les huiles polyoléfiniques, les huiles paraffiniques, les huiles naphéniques, les huiles aromatiques, les huiles minérales et les mélanges de ces huiles.

18. Objet selon la revendication 17, caractérisé en ce que l'huile d'extension est choisie parmi les huiles oléfiniques, et de préférence est une huile polyisobutylène.

5 19. Objet selon l'une quelconque des revendications 16 à 18, caractérisé en ce que l'huile d'extension a une masse molaire moyenne en nombre allant de 350 à 4000 g/mol, de préférence allant de 400 à 3000 g/mol.

10 20. Objet selon l'une quelconque des revendications 16 à 19, caractérisé en ce que l'huile d'extension a une teneur supérieure à 5 pce, de préférence comprise entre 5 et 100 pce.

15 21. Objet selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche élastomère étanche aux gaz de gonflage a une épaisseur supérieure ou égale à 0,05 mm, de préférence allant de 0,1 à 10 mm, et plus préférentiellement allant de 0,1 à 2 mm.

22. Objet selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche élastomère étanche aux gaz de gonflage est disposée sur la paroi interne de l'objet pneumatique.

20 23. Objet selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit objet est un bandage pneumatique.

25 24. Procédé pour étanchéifier un objet pneumatique vis-à-vis des gaz de gonflage, dans lequel on incorpore audit objet pneumatique lors de sa fabrication, ou on ajoute audit objet pneumatique après sa fabrication, une couche élastomère étanche aux gaz de gonflage telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 21.

30 25. Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce que la couche élastomère étanche aux gaz de gonflage est déposée sur la paroi interne de l'objet pneumatique.

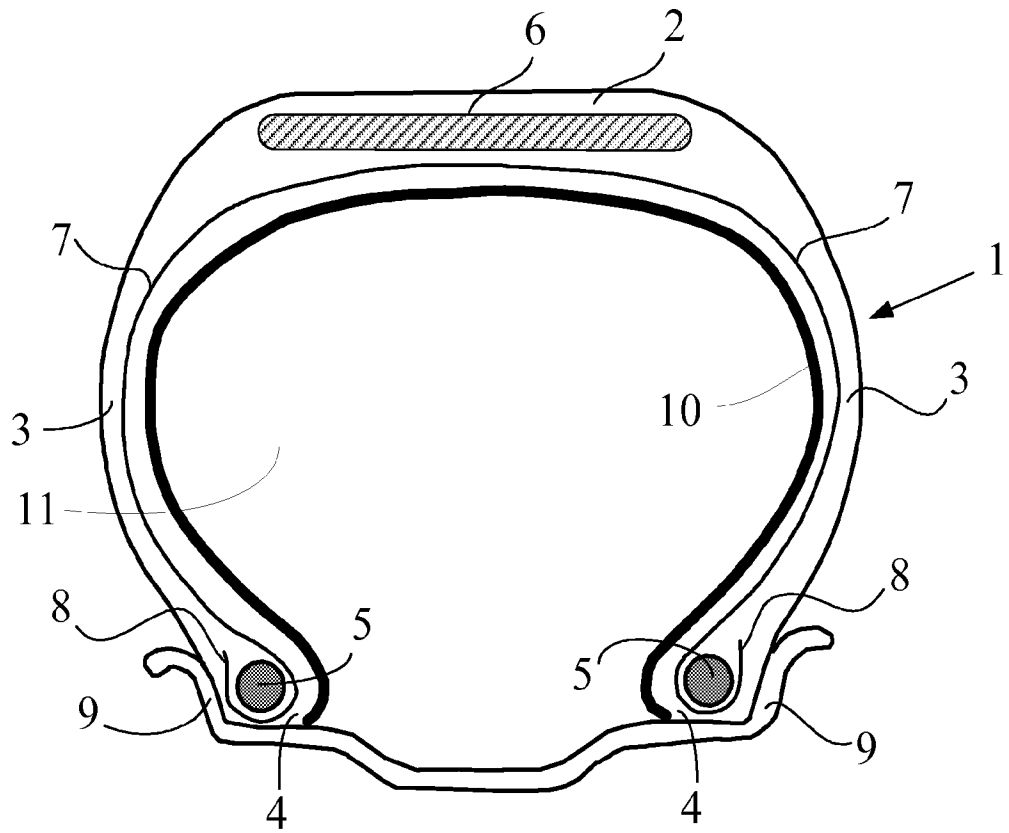
26. Procédé selon la revendication 24 ou 25, caractérisé en ce que l'objet est un bandage pneumatique.

27. Procédé selon la revendication 26, caractérisé en ce que au cours d'une première étape, la couche élastomère étanche aux gaz de

gonflage est déposée à plat sur un tambour de confection, avant de recouvrir ladite couche élastomère étanche aux gaz de gonflage du reste de la structure du bandage pneumatique.

- 5 28. Utilisation comme couche étanche aux gaz de gonflage, dans un objet pneumatique, d'une couche élastomère telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 21.

FIGURE UNIQUE



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/054942

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F297/00 C08L53/00 B60C1/00 B60C5/14
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)
C08F C08L 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, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 2 774 779 A1 (SUMITOMO RUBBER IND [JP]) 10 September 2014 (2014-09-10) paragraphs [0068], [0069], [0076] - [0081]; claims; examples -----	1-28
A	EP 2 634 215 A1 (KANEKA CORP [JP]) 4 September 2013 (2013-09-04) paragraphs [0023], [0029], [0065], [0068]; claims; examples -----	1-28
A	FR 2 993 816 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 31 January 2014 (2014-01-31) paragraph [0070]; claims; examples ----- -/--	1-28

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 10 May 2016	Date of mailing of the international search report 18/05/2016
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Iraegui Retolaza, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/054942

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 939 141 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 4 June 2010 (2010-06-04) page 3, line 38 - page 4, line 27 page 6, line 8 - line 25; claim 2 -----	1-28

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2016/054942

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 2774779	A1	10-09-2014	CN 103917380 A	09-07-2014
			EP 2774779 A1	10-09-2014
			KR 20140088154 A	09-07-2014
			RU 2014118360 A	20-12-2015
			US 2014246136 A1	04-09-2014
			WO 2013069342 A1	16-05-2013

EP 2634215	A1	04-09-2013	CN 103201340 A	10-07-2013
			EP 2634215 A1	04-09-2013
			JP 5887274 B2	16-03-2016
			US 2013225765 A1	29-08-2013
			WO 2012057051 A1	03-05-2012

FR 2993816	A1	31-01-2014	CN 104507678 A	08-04-2015
			EP 2879872 A1	10-06-2015
			FR 2993816 A1	31-01-2014
			JP 2015530286 A	15-10-2015
			US 2015258753 A1	17-09-2015
			WO 2014019915 A1	06-02-2014

FR 2939141	A1	04-06-2010	CN 102239217 A	09-11-2011
			EP 2373739 A1	12-10-2011
			FR 2939141 A1	04-06-2010
			JP 5539379 B2	02-07-2014
			JP 2012510403 A	10-05-2012
			US 2011315291 A1	29-12-2011
			WO 2010063428 A1	10-06-2010

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2016/054942

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08F297/00 C08L53/00 B60C1/00 B60C5/14 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) C08F C08L 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, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 2 774 779 A1 (SUMITOMO RUBBER IND [JP]) 10 septembre 2014 (2014-09-10) alinéas [0068], [0069], [0076] - [0081]; revendications; exemples -----	1-28
A	EP 2 634 215 A1 (KANEKA CORP [JP]) 4 septembre 2013 (2013-09-04) alinéas [0023], [0029], [0065], [0068]; revendications; exemples -----	1-28
A	FR 2 993 816 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 31 janvier 2014 (2014-01-31) alinéa [0070]; revendications; exemples ----- -/--	1-28
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 10 mai 2016	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 18/05/2016	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Iraegui Retolaza, E	

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>FR 2 939 141 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 4 juin 2010 (2010-06-04) page 3, ligne 38 - page 4, ligne 27 page 6, ligne 8 - ligne 25; revendication 2</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-28

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2016/054942

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 2774779	A1	10-09-2014	CN 103917380 A	09-07-2014
			EP 2774779 A1	10-09-2014
			KR 20140088154 A	09-07-2014
			RU 2014118360 A	20-12-2015
			US 2014246136 A1	04-09-2014
			WO 2013069342 A1	16-05-2013

EP 2634215	A1	04-09-2013	CN 103201340 A	10-07-2013
			EP 2634215 A1	04-09-2013
			JP 5887274 B2	16-03-2016
			US 2013225765 A1	29-08-2013
			WO 2012057051 A1	03-05-2012

FR 2993816	A1	31-01-2014	CN 104507678 A	08-04-2015
			EP 2879872 A1	10-06-2015
			FR 2993816 A1	31-01-2014
			JP 2015530286 A	15-10-2015
			US 2015258753 A1	17-09-2015
			WO 2014019915 A1	06-02-2014

FR 2939141	A1	04-06-2010	CN 102239217 A	09-11-2011
			EP 2373739 A1	12-10-2011
			FR 2939141 A1	04-06-2010
			JP 5539379 B2	02-07-2014
			JP 2012510403 A	10-05-2012
			US 2011315291 A1	29-12-2011
			WO 2010063428 A1	10-06-2010
