



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0720484-1 A2



(22) Data de Depósito: 19/12/2007
(43) Data da Publicação: 28/01/2014
(RPI 2247)

(51) *Int.Cl.*:
C08L 23/22

(54) Título: UTILIZAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE ELASTÔMERO, ESTRATIFICADO ESTANQUE AO AR E ANTI-FURO, UTILIZAÇÃO DE UM ESTRATIFICADO, PROCESSO PARA PROTEGER UM OBJETO PNEUMÁTICO CONTRA UM FURO E OBJETO PNEUMÁTICO.

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 22/12/2006 FR 06/11307

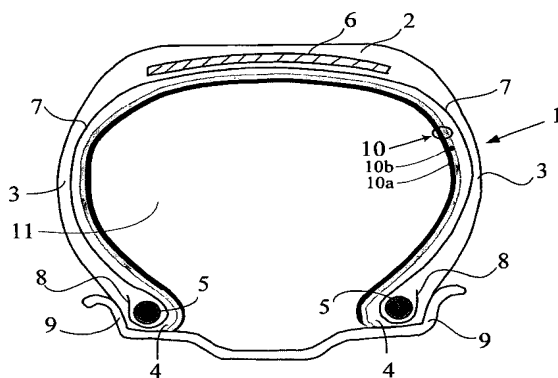
(73) Titular(es): Michelin Recherche Et Technique, Société de Technologie Michelin

(72) Inventor(es): Emmanuel Custodero, Jose Merino Lopez, Loïc Albert, Lucien Sylvain, Pierre Lesage

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & Cia.

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007011154 de 19/12/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/080557 de 10/07/2008



“UTILIZAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE ELASTÔMERO, ESTRATIFICADO ESTANQUE AO AR E ANTI-FURO, UTILIZAÇÃO DE UM ESTRATIFICADO, PROCESSO PARA PROTEGER UM OBJETO PNEUMÁTICO CONTRA UM FURO E OBJETO PNEUMÁTICO”

5 A presente invenção é relativa às composições auto-selantes (“self-sealing”) e a sua utilização como camadas anti-furo em objetos pneumáticos.

 Ela refere-se mais particularmente à utilização de tais composições em cintas pneumáticas para selar eventuais furos devidos a
10 perfurações em serviço.

 Desde alguns anos, em particular , os fabricantes de cintas pneumáticas concentram esforços particularmente essenciais a fim de desenvolver soluções originais a um problema que data do início mesmo da utilização de rodas calçadas de cintas pneumáticas de tipo infladas, a saber,
15 como permitir ao veículo prosseguir o seu trajeto apesar de uma perda grande ou total de pressão de uma ou várias cintas pneumáticas. Durante décadas, a roda sobressalente foi considerada como a solução única e universal. Porém, mais recentemente, vantagens consideráveis ligadas à sua supressão eventual apareceram. O conceito “de mobilidade estendida” desenvolveu-se. As
20 técnicas associadas permitindo rodar com a mesma cinta pneumática, em função de certos limites a serem respeitados, após um furo ou uma queda de pressão. Isto permite, por exemplo, parar em um posto de atendimento, em circunstâncias frequentemente perigosas, para instalar a roda sobressalente.

 Composições auto-selantes susceptíveis de permitir atingir tal
25 objetivo, por definição aptas a assegurar automaticamente, ou seja sem nenhuma intervenção externa, a estanqueidade de um cinta pneumática no caso de perfuração desta última por um corpo estranho, como um prego, são particularmente difíceis de desenvolver.

 Para poder ser utilizável, uma camada auto-selante deve

atender a numerosas condições de natureza física e química. Deve notadamente ser eficaz em uma gama muito extensa de temperaturas de utilização e durante toda a duração de vida útil das cintas pneumáticas. Deve ser capaz de selar o furo quando o objeto que o perfura permanece no lugar; até a expulsão deste último, deve poder preencher o furo e tornar a cinta estanque, notadamente em condições de inverno.

Numerosas soluções foram imaginadas mas não puderam ser desenvolvidas nas cintas pneumáticas para veículos notadamente por falta de estabilidade no tempo ou de eficácia em condições extremas de temperatura de utilização.

Para contribuir para manter uma boa eficácia em temperatura elevada, o documento US 4.113.799 (ou FR-A-2 318.042) propôs como camada auto-selante uma composição que comporta uma combinação de borrachas butilas de alta e baixa massas moleculares reticuladas parcialmente, em presença eventualmente de uma pequena parte de elastômero termoplástico estirênico. Para uma boa eficácia selante, a referida composição comportando de 55 para 70% em peso de um agente promotor da pegajosidade.

O documento US-A-4 228.839 propôs como camada auto-selante para pneumático uma mistura de borracha que contem uma primeira matéria polímero que se degrada por irradiação, como poliisobutilileno e uma segunda matéria polímero que reticula por irradiação, preferivelmente uma borracha butila.

O documento US-A-4 426.468 também propôs uma composição auto-selante para pneumático a base de borracha butila com uma massa molecular muito elevada, , reticulada.

Um inconveniente conhecido das borrachas butilas é que elas apresentam perdas histeréticas grandes (nível elevado de $\tan(\delta)$) sobre um espectro largo de temperatura, inconveniente que se reflete sobre as

composições auto-selantes elas mesmas com um forte aumento da histerese e uma diminuição notável da resistência à rodagem das cintas pneumáticas.

Os Requerentes constataram além disso que estas composições a base de borracha butila podem apresentar além disso uma eficácia
5 insuficiente, notadamente em condições de temperaturas de inverno, após a expulsão ou a retirada diferenciada de um objeto perfurante que permanece no local durante um longo período na estrutura da cinta pneumática.

O documento EP-BI-I 090.069 propôs, de fato, composições auto-selantes desprovidas de borracha butila, cuja formulação específica
10 compreende para 100 partes em massa de um elastômero termoplástico a base de estireno, 80 a 140 partes de um plastificante líquido, 110 a 190 partes de uma resina promotora da pegajosidade e de 2 a 20 partes de um aditivo.

Uma quantidade grande de resina promotora da pegajosidade, além do custo industrial mais elevado que ela acarreta para os pneumáticos,
15 também pode prejudicar a resistência à rodagem dos pneumáticos devido a um risco de enrijecimento excessivo da composição auto-selante.

Ora, os Requerentes descobriram, quando de suas pesquisas, uma composição auto-selante de formulação notavelmente simplificada, que não necessita nem de borracha butila nem do emprego de resinas promotoras
20 da pegajosidade, que apresenta além disso um desempenho melhorado em relação às composições auto-selantes da técnica anterior.

Assim, de acordo com um primeiro objeto, a presente invenção refere-se à utilização, como uma composição auto-selante, em um objeto pneumático, de uma composição de elastômero que comporta pelo menos, a
25 título de elastômero principal, um elastômero termoplástico estirênico (dito "TPS") e um óleo extensor a uma taxa compreendida entre 200 e 700 pce (partes em peso para cem partes de elastômero).

A invenção refere-se igualmente a um estratificado estanque ao ar e anti-furo, utilizável notadamente em um objeto pneumático,

comportando pelo menos uma primeira camada anti-furo comportando a composição auto-selante definida acima e uma segunda camada estanque ao ar.

5 A invenção refere-se particularmente à utilização de tal composição auto-selante ou tal estratificado em um objeto pneumático como um cinta pneumática, particularmente quando a referida composição ou o referido estratificado é disposta (o) sobre a parede interna do referido objeto ou cinta pneumática.

10 A presente invenção refere-se particularmente à utilização da composição auto-selante ou do estratificado acima em cintas pneumáticas destinadas a equipar veículos a motor de tipo passeio, de SUV (*"Sport Utility Vehicles"*), duas rodas (notadamente motocicletas), aviões, assim como veículos industriais escolhidos entre furgões, "carga-pesada" - ou seja metrô, ônibus, veículos de transporte rodoviário (caminhões, tratores, reboques),
15 veículos fora de -estrada como veículos de uso agrícola ou de engenharia civil -, outros veículos de transporte ou de manutenção.

A invenção refere-se igualmente a um método para proteger um objeto pneumático contra um furo, no qual se incorpora ao mencionado objeto pneumático quando de sua fabricação, ou acrescenta-se ao mencionado
20 objeto pneumático após a sua fabricação, uma camada anti-furo ou estratificado tal como os descritos acima.

A invenção refere-se igualmente a um objeto pneumático comportando uma camada anti-furo ou estratificado tal como descritos acima.

25 A invenção, assim como as suas vantagens, serão compreendidas facilmente face à descrição e dos exemplos de realização que seguem, bem como da figura única relativa a estes exemplos que esquematiza, em corte radial, uma cinta pneumática com armação de carcaça radial que utiliza uma composição auto-selante e um estratificado de acordo com a presente invenção.

I. DESCRIÇÃO DETALHADA da INVENÇÃO

Na presente descrição, salvo especificado em contrário, todas as percentagens (%) indicadas são expressas em % em massa.

I- 1. Composição auto-selante

5 A composição ou matéria auto-selante utilizada de acordo com a invenção é uma composição de elastômero comportando, pelo menos, a título de elastômero principal, um elastômero termoplástico estirênico e, a título de agente plastificante, um óleo extensor de acordo com uma taxa ponderal compreendida entre 200 e 700 pce.

10 I-1-A. Elastômero termoplástico estirênico

Os elastômeros termoplásticos estirênicos (em resumo “TPS”) são elastômeros termoplásticos que se apresentam sob a forma de copolímeros blocos à base de estireno.

De estrutura intermediária entre polímeros termoplásticos e
15 elastômeros, eles são constituídos de maneira conhecida por sequências rígidas de poliestireno ligadas por sequências flexíveis de elastômero, por exemplo polibutadieno, poliisopreno ou poli (etileno/butileno). São frequentemente elastômeros triblocos com dois segmentos rígidos ligados por um segmento flexível. Os segmentos rígidos e flexíveis podem ser dispostos
20 linearmente, em estrela ou ramificados.

Preferivelmente, o elastômero TPS é escolhido no grupo constituído pelos copolímeros blocos estireno/butadieno/ estireno (SBS), estireno/isopreno/ estireno (SIS), estireno/isopreno/butadieno/ estireno (SIBS), estireno/etileno butileno /estireno (SEBS), estireno/etileno
25 propileno/estireno (SEPS), estireno/etileno/ etileno/ propileno/ estireno (SEEPS) e as misturas destes copolímeros.

Mais preferivelmente, o referido elastômero é escolhido no grupo constituído pelos copolímeros SEBS, os copolímeros SEPS e as misturas destes copolímeros.

De acordo com um outro modo de realização preferencial da invenção, a taxa de estireno, no elastômero TPS, está compreendida entre 5 e 50%.

5 Debaixo do mínimo indicado, o caráter termoplástico do elastômero corre o risco de diminuir de maneira sensível enquanto que acima do máximo preconizado, a elasticidade da composição pode ser afetada. Por estas razões, a taxa de estireno está compreendida mais preferivelmente entre 10 e 40%, em particular entre 15 e 35%.

10 Prefere-se que a temperatura de transição vítrea (T_g , medida de acordo com ASTM D3418) do elastômero TPS seja inferior a -20°C , mais preferivelmente inferior a -40°C .

15 Um valor de T_g superior a estes mínimos, implicando um T_g mais elevado da própria composição auto-selante, pode diminuir os desempenhos da composição auto-selante quando de uma utilização em uma temperatura muito a baixa; para tal utilização, o T_g do elastômero TPS é mais preferivelmente ainda inferior a -50°C .

20 A massa molecular numérica média (denotada M_n) de elastômero TPS está preferivelmente compreendida entre 50.000 e 500.000 g/mol, mais preferivelmente compreendida entre 75.000 e 450.000. Abaixo dos mínimos indicados, a coesão entre as cadeias de elastômero TPS, devido à sua diluição (quantidade de agente de extensão), corre o risco de ser afetada; por outro lado, um aumento da temperatura de uso corre o risco de afetar as propriedades mecânicas, notadamente as propriedades em ruptura, tendo, por conseqüência, um desempenho diminuído a “quente”. Além disso, uma massa

25 M_n muito elevada pode prejudicar a flexibilidade da composição, nas taxas de óleo extensor previstas. Assim, constatou-se que um valor compreendido em um domínio de 250.000 para 400.000 era particularmente bem adaptado, notadamente a uma utilização da composição auto-selante em uma cinta pneumática.

A massa molecular numérica média (M_n) de elastômero TPS é determinada de maneira conhecida, por cromatografia de exclusão estereo-química (SEC). A amostra é previamente solubilizada em tetraidrofurano a uma concentração de cerca de 1 g/l; depois a solução é filtrada sobre filtro de porosidade 0,45 μm antes de injeção. A aparelhagem utilizada é uma cadeia cromatográfica “WATERS Alliance”. O solvente de eluição é o tetraidrofurano, a vazão de 0,7 ml/min, a temperatura do sistema de 35°C e a duração de análise de 90 min. Utiliza-se um jogo de quatro colunas WATERS em série, denominações comerciais “STYRAGEL” (“HMW7”, “HMW6E” e duas “HT6E”). O volume injetado da solução da amostra de polímero é de 100 μl . O detector é um refratômetro diferencial “WATERS 2410” e o seu "software" associado de exploração dos dados cromatográficos é o sistema “WATERS MILLENIUM”. As massas molares médias calculadas são relativas a uma curva de calibração realizada com padrões de poliestireno.

O elastômero TPS pode constituir a totalidade da matriz elastômero ou a maioria ponderal (preferivelmente para mais de 50%, mais preferivelmente para mais de 70%) desta última quando comporta um ou vários outro (s) elastômero(s), termoplástico(s) ou não, por exemplo do tipo diênicos.

De acordo com um modo de realização preferencial, o elastômero TPS é o único elastômero, e o único elastômero termoplástico presente na composição auto-selante.

I-1-B. Óleo extensor

O segundo constituinte essencial da composição auto-selante é um óleo extensor (ou óleo plastificante), utilizado a uma taxa muito elevada, compreendida entre 200 e 700 pce (ou seja entre 200 e 700 partes em peso para cem partes de elastômero).

Pode-se utilizar qualquer óleo extensor, preferivelmente de caráter levemente polar, apto a estender, plastificar os elastômeros,

notadamente termoplásticos.

Em temperatura ambiental (23°C), estes óleos, mais ou menos viscosos, são líquidos (ou seja, para lembrar, substâncias que têm a capacidade de terminar adquirindo a forma do seu recipiente), em oposição
5 notadamente às resinas, em particular promotoras da pegajosidade, que são, por natureza, sólidas.

Preferivelmente, o óleo extensor é escolhido no grupo constituído os óleos poliolefinicos (ou seja provenientes da polimerização de olefinas, monoolefinas ou diolefinas), os óleos parafínicos, os óleos
10 naftênicos (com baixa ou elevada viscosidade), os óleos aromáticos, os óleos minerais, e as misturas destes óleos.

Mais preferivelmente, o óleo extensor é escolhido no grupo constituído pelos polibutilenos, os óleos parafínicos e as misturas destes óleos. Utiliza-se particularmente um óleo poliisobuteno, em particular
15 poliisobutilileno (PIB).

A título de exemplos, óleos poliisobutileno são comercializados notadamente pela empresa Univar sob a denominação “Dynapak Poly” (por exemplo “Dynapak Poly 190”), por BASF sob as denominações “Glissopal” (por exemplo “Glissopal 1000”) ou “Oppanol”
20 (por exemplo “Oppanol B12”); óleos parafínicos são comercializados por exemplo por Exxon sob a denominação “Telura 618” ou por Repsol sob a denominação “Extensol 51”.

A massa molecular numérica média (Mn) de óleo extensor está compreendida preferivelmente entre 200 e 30.000 g/mol, mais
25 preferivelmente ainda compreendida entre 300 e 10.000 g/mol.

Para massas Mn muito baixas, existe um risco de migração do óleo para fora da composição auto-selante, enquanto que as massas muito elevadas podem provocar um enrijecimento excessivo desta composição. Uma massa Mn compreendida entre 350 e 4.000 g/mol, em particular entre

400 e 3.000 g/mol, revelou-se constituir um excelente compromisso para as aplicações visadas, em particular para uma utilização em uma cinta pneumática.

A massa molecular numérica média (M_n) de óleo extensor é determinada por SEC, a amostra sendo previamente solubilizada em tetraidrofurano a uma concentração cerca de 1 g/l; depois, a solução é filtrada sobre filtro de porosidade 0,45 μ m antes de injeção. A aparelhagem é a cadeia cromatográfica “WATERS Alliance”. O solvente de eluição é o tetraidrofurano, a vazão de 1 ml/min, a temperatura do sistema de 35°C e a duração de análise de 30 min. Utiliza-se um jogo de duas colunas “WATERS” de denominação “STYRAGEL HT6E”. O volume injetado da solução da amostra de polímero é de 100 μ l. O detector é refratômetro diferencial “WATERS 2410” e o seu "software" associado de exploração dos dados cromatográficos é o sistema “WATERS MILLENIUM”. As massas molares médias calculadas são relativas a uma curva de calibração realizada com padrões de poliestireno.

O versado na técnica sabe, face à descrição e aos exemplos de realização que seguem, ajustar a quantidade de óleo extensor em função das condições particulares de uso da composição auto-selante, notadamente do objeto pneumático no qual ela se destina a ser utilizada.

Prefere-se que a taxa de óleo extensor esteja compreendida entre 250 e 600 pce. Abaixo do mínimo indicado, a composição auto-selante corre o risco de apresentar uma rigidez muito forte para certas aplicações enquanto que além do máximo previsto, fica-se exposto a um risco de coesão insuficiente da composição. Por esta razão, a taxa de óleo extensor está compreendida mais preferivelmente entre 300 e 500 pce, notadamente para uma utilização da composição auto-selante em uma cinta pneumática.

I-1-C. Aditivos diversos

Os dois constituintes previamente descritos, notadamente

elastômero TPS e óleo extensor são suficientes sozinhos, de modo que a composição auto-selante preencha totalmente a sua função anti-furo no que diz respeito aos objetos pneumáticos nos quais ela é utilizada.

No entanto, diversos outros aditivos podem ser adicionados, tipicamente em quantidade baixa (preferivelmente em taxas inferiores a 20 pce, mais preferivelmente inferiores a 10 pce), como por exemplo cargas de reforço, como o negro de fumo ,

As cargas não reforçadoras ou inertes, cargas lamelares, os agentes de proteção como anti-UV, antioxidantes ou antiozônio, diversos outros estabilizadores, agentes colorantes com vantagem utilizáveis para a coloração da composição auto-selante.

Embora a composição auto-selante, graças à sua formulação específica, não necessite do emprego de resina promotora da pegajosidade (para lembrar, uma resina apta a dar “pegajosidade” ou seja uma aderência imediata por leve pressão sobre um suporte), a invenção é aplicável igualmente aos casos onde tal resina promotora da pegajosidade é utilizada, neste caso e preferivelmente de acordo com uma proporção minoritária, tipicamente inferior a 100 pce, mais preferivelmente inferior a 50 pce (por exemplo compreendida entre 0 e 20 pce).

Além dos elastômeros (TPS e outros elastômeros eventuais) previamente descritos, a composição auto-selante poderia também comportar, sempre de acordo com uma fração ponderal minoritária em relação ao elastômero TPS, polímeros diferentes dos elastômeros, como por exemplo polímeros termoplásticos compatíveis com o elastômero TPS.

A composição ou matéria auto-selante previamente descrita é um composto sólido (a 23°C) e elástico, que é caracterizado notadamente, graças à sua formulação específica, por uma muito elevada flexibilidade e deformabilidade.

De acordo com um modo de realização particular da invenção,

notadamente quando de uma utilização em uma cinta pneumática, a referida composição auto-selante apresenta para qualquer temperatura compreendida entre +30°C e +100°C, um fator de perda ($\text{tg } \delta$) inferior a 0,2, mais preferivelmente inferior a 0,15, e um módulo de cisalhamento dinâmico G^* inferior à pressão de inflação em serviço (notada P_g) do objeto pneumático considerado (em particular inferior a 0,1 MPa), G^* sendo mais preferivelmente compreendido entre $P_g/30$ e P_g (em particular compreendido entre 0,01 e 0,1 MPa), $\text{tg } \delta$ e G^* sendo medidos a uma frequência de 10 Hz. Estas propriedades dinâmicas são medidas de modo conhecido, sobre reômetro “MCR 301” da empresa Anton Paar; as amostras são cilíndricas com uma espessura de 2,5 mm e um diâmetro de 4 mm, elas são dispostas em uma câmara térmica entre duas bandejas planas, uma fixa e a outra oscilante de maneira senoidal, em redor do seu centro; aplica-se também uma tensão normal de 0,02 MPa durante toda a duração dos testes; impõe-se uma deformação máxima de 1% e efetua-se uma varredura em temperatura de -100°C a +250°C com uma rampa de 5°C/min.

De acordo com um outro modo de realização particular da invenção, a composição auto-selante apresenta um alongamento à ruptura superior a 500%, mais preferivelmente superior a 800%, e uma tensão em ruptura superior a 0,2 MPa, estas duas grandezas sendo medidas em primeiro alongamento (ou seja sem ciclo de acomodação) a uma temperatura de 23°C, com uma velocidade de tração de 500 mm/min (norma ASTM D412), e referidos na seção inicial de amostra.

Elastômeros TPS como SEPS ou SEBS estendidos em taxas elevadas de óleos são bem conhecidos e disponíveis comercialmente sob a forma estendida. A título de exemplos, pode-se citar os produtos comercializados pela empresa Vita Thermoplastic Elastomers ou VTC (“VTC TPE group”) sob a denominação “Dryflex” (por exemplo “Dryflex 967100”) ou “Mediprene” (por exemplo “Mediprene 500.000M”), os vendidos por

Multibase sob denominação “Multiflex” (por exemplo “Multiflex G00”).

Estes produtos, desenvolvidos notadamente para aplicações médicas, farmacêuticas ou cosméticas, podem empregados de maneira clássica para TPE, por extrusão ou moldagem, por exemplo de partir de uma matéria prima disponível sob forma de esferas ou granulados.

De maneira completamente surpreendente, eles revelaram ser capazes, após um eventual ajuste, se necessário, da sua taxa de óleo extensor no domínio previsto pela presente invenção (seja entre 200 e 700 pce, preferivelmente entre 250 e 600 pce), de preencher a função de uma composição auto-selante eficiente, como é explicado em detalhes a seguir.

1-2. Utilização da composição auto-selante como camada anti-furo

A composição auto-selante previamente descrita é utilizada como camada anti-furo em qualquer tipo de objeto “pneumático”, ou seja, por definição, qualquer objeto que adquire sua forma utilizável quando inflado com ar.

A título de exemplos de tais objetos pneumáticos, pode-se citar as embarcações pneumáticas, os balões ou bolas utilizadas para jogos ou esportes.

Ela é particularmente bem adaptada a uma utilização como camada anti-furo em um objeto pneumático, produto terminado ou semiacabado, borracha, particularmente em uma cinta pneumática para veículo automóvel como um veículo de tipo duas rodas, passeio ou industrial, ou não automóvel como bicicleta.

Tal camada anti-furo é disposta preferivelmente sobre a parede interna do objeto pneumático, cobrindo-o totalmente ou pelo menos em parte, mas pode ser integrada igualmente completamente em sua estrutura interna.

A espessura da camada anti-furo é preferivelmente superior a 0,3 mm, mais preferivelmente compreendida entre 0,5 mm e 10 mm (em

particular entre 1 e 5 mm).

Compreende-se facilmente que, de acordo com os domínios de aplicação específicos, as dimensões e as pressões empregadas, o modo de realização da invenção pode variar, a camada anti-furo comportando então
5 várias gamas de espessura preferenciais. Assim, por exemplo, para cintas pneumáticas de tipo passeio, pode ter uma espessura pelo menos de 0,4 mm, preferivelmente compreendida entre 0,8 e 2 mm. De acordo com um outro exemplo, para cintas pneumáticas de veículos de carga pesada ou agrícolas, a espessura preferencial pode situar-se entre 1 e 3 mm. De acordo com um
10 outro exemplo, para cintas pneumáticas de veículos no domínio de engenharia civil ou para aviões, a espessura preferencial pode situar-se entre 2 e 10 mm. Por último, de acordo com um outro exemplo, para cintas pneumáticas de bicicleta, a espessura preferencial pode situar-se entre 0,4 e 2 mm.

A composição auto-selante aqui descrita tem a vantagem de
15 não apresentar, em uma gama muito ampla de temperaturas de utilização das cintas pneumáticas, praticamente nenhuma penalização em termos de resistência à rodagem em relação a uma cinta pneumática que não comporta tal camada auto-selante; em comparação com as composições auto-selantes comuns, ela melhora muito notavelmente a velocidade de obturação do furo
20 quando da retirada demorada de um objeto perfurante.

Por outro lado, as composições auto-selantes comuns apresentam uma aptidão grande à fluência contínua sob carga constante. Quando da rodagem das cintas pneumáticas, frequentemente elas são perseguidas pela parte de flanco destas cintas sob o efeito das forças
25 centrífugas e acumuladas sob a sua parte de topo. Não é o caso para as composições previstas pela presente invenção que podem ser dispostas em toda a parte interna das cintas pneumáticas.

1-3. Estratificado estanque ao ar e auto-selante

Como evidente, a invenção é aplicável aos casos onde a

composição auto-selante previamente descrita é utilizada em um pneu ou qualquer outro objeto pneumático sem ser necessariamente combinada com uma camada estanque ao ar.

5 No entanto, de acordo com um modo particular e preferencial de realização da invenção, a composição auto-selante é associada a pelo menos uma segunda camada estanque ao ar, para constituir um produto estratificado de múltiplas camadas, auto-selante e estanque ao ar, utilizável notadamente como parede interna de um objeto pneumático como uma cinta pneumática.

10 A segunda camada do estratificado pode comportar qualquer tipo de material susceptível de preencher mais geralmente a função de filme estanque ao ar (ou aos gases), quer trate-se por exemplo de um material metálico muito fino como um material polímero.

15 Preferivelmente, esta camada estanque ao ar tem uma espessura superior a 0,05 mm, mais preferivelmente compreendida entre 0,05 e 6 mm (por exemplo de 0,1 a 2 mm).

De acordo com um modo de realização preferencial, esta segunda camada estanque ao ar comporta uma composição de borracha butila. Por borracha butila, deve ser entendido de maneira conhecida um copolímero isobutileno e isopreno (abreviado HR), bem como as versões halogenadas, 20 preferivelmente cloradas ou tratadas, deste tipo de copolímero. Preferivelmente, a borracha butila é uma borracha butila halogenada ou uma fração de butilas halogenadas e não halogenadas.

25 A borracha butila pode ser utilizada sozinha ou em associação com um ou vários outro (s) elastômero (s), notadamente elastômeros diênico (s) como por exemplo borracha natural ou poliisopreno sintético. A composição estanque ao ar comporta além disso diversos aditivos geralmente presentes nas camadas estanques ao ar conhecidas do versado na técnica, como cargas de reforço, como o negro de fumo , cargas lamelares que

melhoram a impermeabilidade (por exemplo filossilicatos como caulim, talco, mica, argilas ou argilas modificadas (“*organo clays*”)), agentes de proteção como antioxidantes ou anti-ozônio, um sistema de reticulação (por exemplo a base de enxofre ou de peróxido), diversos agentes de emprego ou outros estabilizadores.

As duas camadas do estratificado de acordo com a invenção podem ser montadas por qualquer meio adequado, por exemplo por um simples tratamento térmico, preferivelmente sob pressão (por exemplo de alguns minutos a 150°C sob 16 bars), com a ajuda de diversos agentes adesivos ou ainda intercalando uma terceira camada adesiva solidária entre as duas outras.

II - EXEMPLO De REALIZAÇÃO DA INVENÇÃO

O estratificado de múltiplas camadas da invenção é vantajosamente utilizável nas cintas pneumáticas de todos os tipos de pneumáticos, em particular de cintas para veículos de passeio ou veículos industriais como de carga-pesada.

A título de exemplo, a figura única anexada representa de maneira muito esquemática (sem respeitar uma escala específica), um corte radial de um cinta pneumática que incorpora um estratificado conforme a invenção.

Esta cinta pneumática 1 comporta um topo 2 reforçado por uma armação de topo ou cintura 6, dois flancos 3 e duas talões 4, cada um destes talões 4 sendo reforçado com um cordonel 5. O topo 2 é ultrapassado por uma banda de rodagem não representada sobre esta figura esquemática. Uma armação de carcaça 7 é enrolada em redor dos dois cordonéis 5 em cada talão 4, o reviramento 8 desta armação 7 sendo por exemplo disposto para o exterior do pneumático 1 que é representado aqui montado sobre seu aro 9. A armação de carcaça 7 é feita de modo conhecido em si constituída por pelo menos uma lona reforçada por cabos ditos “radiais”, por exemplo têxteis ou

metálicos, ou seja que estes cabos são dispostos praticamente paralelos uns aos outros e estendidos de um talão ao outro de maneira a formar um ângulo compreendido entre 80° e 90° com o plano circunferencial mediano (plano perpendicular ao eixo de rotação do pneumático que está situado em meia-
5 distância dos dois talões 4 e passado por meio da armação de topo (6).

A cinta pneumática 1 é caracterizada em que a sua parede interna comporta um estratificado de múltiplas camadas, de acordo com a invenção, comportando pelo menos duas camadas (10a, 10b), auto-selantes graças à sua primeira camada (10a) e estanques ao ar graças á sua segunda
10 camada (10b).

De acordo com um modo de realização preferencial da invenção, as duas camadas (10a, 10b) cobrem substancialmente toda a parede interna da cinta pneumática, que se prolonga de um flanco ao outro, pelo menos até ao nível do gancho de aro quando a cinta pneumática está em
15 posição montada. De acordo com outros modos de realização possíveis, a camada 10a poderia contudo recobrir apenas uma parte da zona estanque ao ar (camada 10b), por exemplo apenas a zona de topo da cinta pneumática ou estender-se pelo menos da zona de topo até o semiflanco (equador) da referida cinta.

De acordo com um outro modo de realização preferencial, o estratificado é disposto de tal maneira que a primeira camada (10a) auto-selante seja radialmente a mais externa na cinta pneumática, em relação à outra camada (10b), como esquematizado sobre a figura anexada. Em outros termos, a camada (10a) auto-selante recobre a camada (10b) estanque ao ar do
20 lado da cavidade interna 11 da cinta pneumática 1. Outro modo de realização possível é o onde esta camada (10a) é radialmente a mais interna, disposta então entre a camada estanque (10b) e o resto da estrutura da cinta 1.

Neste exemplo, a camada 10b (de espessura 0,7 a 0,8 mm) é à base de borracha butila, apresenta uma formulação convencional para “um

forro interno” (“inner liner”) que define geralmente, em uma cinta pneumática convencional, a face radialmente interna da referida cinta destinada a proteger a armação de carcaça da difusão de ar que provem do espaço interno à cinta. Esta camada 10b estanque ao ar permite, portanto, a inflação e a manutenção sob pressão da cinta 1; as suas propriedades de impermeabilidade permitem-lhe garantir uma taxa de perda de pressão relativamente baixa, permitindo manter a cinta inflada, em estado de funcionamento normal, durante um tempo suficiente, normalmente de várias semanas ou vários meses.

A camada 10a (de espessura cerca de 2 mm) é constituída, ela mesma, do produto “Mediprene 500000M” previamente descrito, do qual os dois constituintes principais são um elastômero SEBS (com uma taxa de estireno de cerca de 30%, um Tg próximo de -60°C e um valor Mn da ordem de 300.000 g/mol) e um óleo extensor parafínico (Mn da ordem de 600 g/mol) apresentando uma taxa ponderal de cerca de 400 pce.

Esta camada 10a, disposta, portanto, entre a camada 10b e a cavidade 11 do pneumático, permite oferecer ao pneumático uma proteção eficaz contra as perdas de pressão devido às perfurações acidentais, permitindo, assim, a obturação automática destas perfurações.

Se um corpo estranho, como um prego, atravessar a estrutura do objeto pneumático, por exemplo uma parede como um flanco 3 ou o topo 6 da cinta pneumática 1, a composição servindo de camada auto-selante sofre várias tensões. Em reação a estas tensões, e graças às suas propriedades vantajosas de deformabilidade e de elasticidade, a referida composição cria uma zona de contacto estanque em todo o redor do corpo. Pouco importa que o contorno ou perfil deste último seja uniforme ou regular, a flexibilidade da composição auto-selante permite a este último intrometer-se em aberturas de dimensão mínima. Esta interação entre a composição auto-selante e o corpo estranho confere uma impermeabilidade a zona afetada por este último.

No caso de retirada, acidental ou voluntária, do corpo

estranho, uma perfuração permanece: esta é susceptível de criar uma fuga mais ou menos grande, em função da sua dimensão. A composição auto-selante, submetida ao efeito da pressão hidrostática, é suficientemente flexível e deformável para obturar, ao se deformar, a perfuração, impedindo a fuga de gases de inflação. No caso de uma cinta pneumática notadamente, revelou-se que a flexibilidade da composição auto-selante permitia suportar, sem problema, os esforços das paredes circundantes, mesmo quando das fases de deformações da cinta pneumática carregada e em rodagem.

O pneumático provido com a sua camada anti-furo (10a) como descrito acima pode ser realizado antes ou após vulcanização (ou cura).

No primeiro caso (isto é, antes da cura da cinta pneumática), a composição auto-selante é aplicada simplesmente de modo convencional no local desejado, para formação da camada 10a. Vulcanização é efetuada em seguida de modo clássico. Os elastômeros TPS suportam efetivamente as tensões ligados à etapa vulcanização.

Uma alternativa de fabricação vantajosa, para versado na técnica das cintas pneumáticas, consistirá por exemplo de uma primeira etapa, em depositar, no plano, a composição auto-selante diretamente sobre um tambor de confecção, sob a forma de camada ("*skim*") de espessura adaptada (por exemplo 3 mm), antes de recobrir esta última com a camada estanque ao ar, depois o resto da estrutura da cinta pneumática, de acordo com técnicas de fabricação bem conhecidas do versado na técnica. Este tipo de processo permite além disso realizar facilmente o segundo modo de realização no qual a camada de estanqueidade 10b seria radialmente mais externa.

No segundo caso (ele., após a cura da cinta pneumática), a composição auto-selante é aplicada no interior da cinta pneumática curada por qualquer meio adequado, por exemplo por colagem, por pulverização ou ainda por extrusão e sopro de um filme de espessura apropriada.

Quando da realização dos testes, cintas pneumáticas de tipo

5 passeio, de dimensão 205/55 R1 6 “Energy 3” foram testadas. A parede interna dos pneumáticos (que já comportam a camada estanque ao ar 10b) foi recoberta pela camada auto-selante (10a) previamente descrita (produto “Mediprene 500.000M”), de uma espessura de 2 mm, depois os pneumáticos foram vulcanizados.

10 Sobre uma das cintas pneumáticas montada e inflada, cinco perfurações de 6 mm de diâmetro e duas perfurações de 1 mm de diâmetro foram realizadas, através da banda de rodagem e do bloco de topo por um lado, dos flancos por outro lado, com a ajuda de punções que foram imediatamente retiradas.

De modo inesperado, esta cinta resistiu à rodagem em movimento a 130 km/h, sob uma carga nominal de 400 kg, sem perda de pressão durante mais de 6300 km, distância em que a rodagem foi parada.

15 Sobre uma outra cinta pneumática, procedeu-se do mesmo modo deixando, desta vez, no local os objetos perfurantes, durante uma semana. O mesmo resultado excelente foi obtido.

Sem a composição auto-selante e nas mesmas condições que acima, a cinta pneumática assim perfurada perde sua pressão em menos de um minuto, se tornando totalmente inapta à rodagem.

REIVINDICAÇÕES

1. Utilização de uma composição de elastômero caracterizada pelo fato de que é como composição auto-selante, em um objeto pneumático, comportando pelo menos, a título de elastômero principal, um elastômero
5 termoplástico estirênico (dito “TPS”) e um óleo extensor a uma taxa compreendida entre 200 e 700 pce (partes em peso para cem de elastômero).

2. Utilização de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o elastômero TPS é escolhido no grupo constituído pelos copolímeros blocos estireno/butadieno estireno (SBS),
10 estireno/isopreno/estireno (SIS), estireno/isopreno/butadieno/ estireno (SIBS), estireno/etileno/ butileno estireno (SEBS), estireno/etileno / propileno/estireno (SEPS), estireno/etileno / etileno/ propileno/estireno (SEEPS) e as misturas destes copolímeros.

3. Utilização de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que o elastômero TPS é escolhido no grupo constituído pelos
15 copolímeros SEBS, os copolímeros SEPS e as misturas destes copolímeros.

4. Utilização de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que o elastômero TPS compreende entre 5 e 50% em massa de estireno.

20 5. Utilização de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que a temperatura de transição vítrea (Tg) do elastômero TPS é inferior a -20°C.

6. Utilização de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que a massa molecular numérica média (Mn)
25 de elastômero TPS está compreendida entre 50.000 e 500.000 g/mol.

7. Utilização de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de que o óleo extensor é escolhido no grupo constituído os óleos poliolefinicos, pelos óleos parafínicos, os óleos naftênicos, os óleos aromáticos, os óleos minerais, e as misturas destes óleos.

8. Utilização de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de que o óleo extensor é escolhido no grupo constituído pelos óleos polibutílenos, óleos parafínicos e as misturas destes óleos.

5 9. Utilização de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 8, caracterizada pelo fato de que a massa molecular numérica média (Mn) de óleo extensor está compreendida entre 200 e 30.000 g/mol.

10 10. Utilização de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 9, caracterizada pelo fato de que a taxa de óleo extensor está compreendida entre 250 e 600 ppe.

11. Utilização de acordo com uma qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizada pelo fato de que a composição auto-selante é utilizada sob forma de camada anti-furo cuja espessura é superior a 0,3 mm.

12. Utilização de acordo com a reivindicação 11, caracterizada pelo fato de que a camada anti-furo é depositada sobre a parede interna do objeto pneumático.

13. Utilização de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 12, caracterizada pelo fato de que o objeto pneumático é objeto de borracha.

14. Utilização de acordo com a reivindicação 13, caracterizada pelo fato de que o objeto pneumático é um cinta pneumática.

15. Utilização de acordo com uma qualquer das reivindicações 11 a 14, caracterizada pelo fato de que a camada anti-furo é associada a uma camada estanque ao ar, constituindo assim um estratificado auto-selante e estanque ao ar.

16. Estratificado estanque ao ar e anti-furo, utilizável notadamente em um objeto pneumático, caracterizado pelo fato de comportar pelo menos:

- uma primeira camada anti-furo que comporta a composição

auto-selante definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 11;

- uma segunda camada estanque ao ar.

5 17. Estratificado de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que a camada estanque ao ar comporta uma composição de borracha butila.

18. Estratificado de acordo com as reivindicações 16 ou 17, caracterizado pelo fato de que a camada anti-furo tem uma espessura superior a 0,3 mm.

10 19. Utilização de um estratificado de acordo com uma qualquer das reivindicações 16 a 18, caracterizada pelo fato de que ser como parede interna de um objeto pneumático.

20. Utilização de acordo com a reivindicação 19, caracterizada pelo fato de que o objeto pneumático é um objeto de borracha.

15 21. Utilização de acordo com a reivindicação 20, caracterizada pelo fato de que o objeto pneumático é um cinta pneumática.

22. Processo para proteger um objeto pneumático contra um furo, caracterizado pelo fato de que se incorpora ao referido objeto pneumático quando de sua fabricação, ou acrescenta-se ao referido objeto pneumático após a sua fabricação, uma camada anti-furo que comporta uma
20 composição auto-selante definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 11, ou um estratificado estanque ao ar e anti-furo definido em qualquer uma das reivindicações 16 a 18.

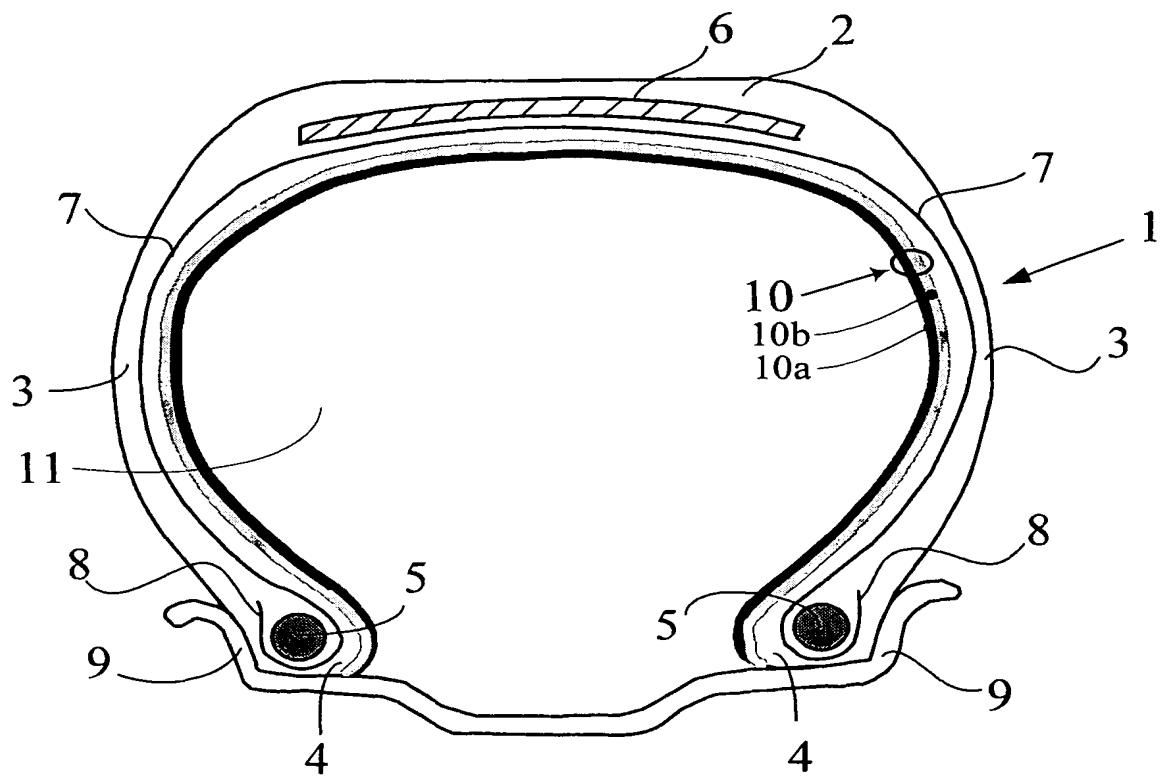
23. Objeto pneumático caracterizado pelo fato de comportar uma composição auto-selante definida em qualquer uma das reivindicações 1
25 a 11.

24. Objeto pneumático caracterizado pelo fato de comportar um estratificado estanque ao ar e anti-furo de acordo com qualquer uma das reivindicações 16 a 18.

25. Objeto pneumático de acordo com a reivindicação 23 ou

24, caracterizado pelo fato de que o referido objeto sendo um objeto de borracha.

FIGURA



RESUMO

“UTILIZAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE ELASTÔMERO, ESTRATIFICADO ESTANQUE AO AR E ANTI-FURO, UTILIZAÇÃO DE UM ESTRATIFICADO, PROCESSO PARA PROTEGER UM OBJETO

5 PNEUMÁTICO CONTRA UM FURO E OBJETO PNEUMÁTICO”

Utilização como composição auto-selante, em um objeto pneumático, como uma cinta pneumática (1), de uma composição de elastômero comportando, pelo menos, a título de elastômero principal, um elastômero termoplástico estirênico (dito "TPS") e um óleo extensor a uma

10 taxa compreendida entre 200 e 700 pce (partes em peso para cem de elastômero). Estratificado (10) estanque ao ar e anti-furo, utilizável particularmente no referido objeto pneumático (1), comportando pelo menos uma primeira camada anti-furo (10a) comportando a referida composição auto-selante e uma segunda camada estanque ao ar (10b), por exemplo á base

15 de borracha butila. Objeto pneumático comportando tal composição auto-selante ou tal estratificado estanque ao ar e anti-furo.