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

(21) PI 0720483-3 A2

* B R P I 0 7 2 0 4 8 3 A 2 *

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

(51) Int.Cl.:
B60C 19/12

(54) Título: PNEUMÁTICO

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 22/12/2006 FR 06/11306

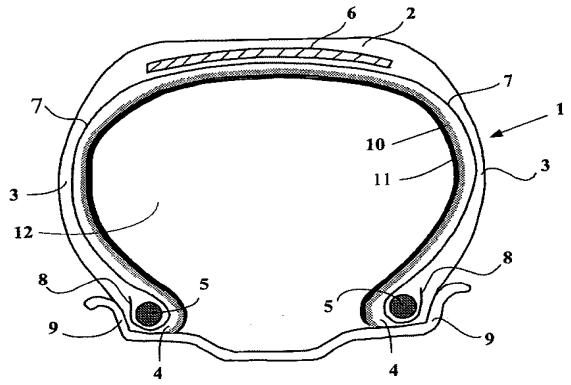
(73) Titular(es): Michelin Recherche et Technique S.A, Societé de Technologie Michelin

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

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

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007011153 de 19/12/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/080556de 10/07/2008



"PNEUMÁTICO"

Domínio da invenção

A presente invenção se refere a um pneumático que compreende uma camada auto-obturante ("self-sealing") disposta em sua parede interna para obturar eventuais furos devidos a perfurações em serviço.

Plano de fundo tecnológico

Para poder ser utilizável, uma camada auto-obturante deve satisfazer a numerosas condições de natureza física e química. Ela deve notadamente ser eficaz em uma gama de temperaturas de utilização muito ampla e isso durante toda a duração de vida dos pneumáticos. Ela deve ser capaz de obturar furos quando o objeto perfurante que será chamado de "prego" responsável permanece no lugar. Na expulsão do prego, a camada auto-obturante deve poder preencher o furo e tornar sangue o pneumático, notadamente em condições invernais.

Numerosas soluções foram imaginadas mas não puderam se desenvolver para pneumáticos de veículo de turismo 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 alta temperatura, o documento US 4,113,799 propõe uma camada auto-obturante à base de uma combinação de borrachas butilas de alta e baixa massas moleculares reticuladas parcialmente, na presença eventualmente de uma pequena parte de elastômero termoplástico estirênico. Para uma boa eficácia de obturação, as camadas auto-obturantes propostas nesse documento têm também um módulo elástico de extensão preferencialmente compreendido entre 0,035 e 0,063 MPa.

US 4.426.468 apresenta camadas auto-obturantes para pneumático à base de borracha butila de alta massa molecular, reticulada e cuja formulação é ajustada para respeitar valores dados para as características

de tensão na ruptura, alongamento na ruptura e densidade de reticulação.

Esses revestimentos prejudicam os pneumáticos em termos de resistência na rodagem. Eles podem também apresentar uma eficácia insuficiente notadamente depois de expulsão de um prego que permaneceu no lugar durante um período notável na estrutura do pneumático e/ou em condições de temperatura invernais.

O documento EP 1 090 069 B1 divulga uma composição auto-obturante com 100 partes em massa de um elastômero termoplástico à base de estireno, 110 a 190 partes em massa de um agente adesivo, 80 a 140 partes em massa de um plastificante líquido e 2 a 20 partes em massa de um aditivo. Esse documento não dá nenhum elemento a propósito das características físicas das composições. Essas últimas são também suscetíveis de prejudicar a resistência na rodagem dos pneumáticos que as compreendem.

Descrição da invenção

A invenção tem como objeto um pneumático que compreende pelo menos dois flancos, um topo provido radialmente exteriormente de uma banda de rodagem, uma estrutura de reforço de tipo carcaça, uma armadura de topo, a superfície interna dos flancos e do topo formando uma parede interna do pneumático, pelo menos uma porção da parede interna sendo recoberta por uma camada auto-obturante que compreende um elastômero termoplástico estirênico (dito "TPS") e o pneumático sendo próprio para ter uma pressão de inflação em serviço Pg dada. Esse pneumático é caracterizado pelo fato de que, para qualquer temperatura dentro de uma gama de temperaturas dada compreendida entre +30 e +100°C, a camada auto-obturante tem um fator de perda tg δ inferior a 0,2 e um módulo dinâmico G* inferior a Pg; tg δ e G* sendo medidos a uma freqüência de 10 Hz.

A camada auto-obturante elastomérica do pneumático de acordo com a invenção tem a vantagem de ter em uma gama de temperaturas de utilização dos pneumáticos muito ampla um comportamento mecânico

praticamente puramente elástico. Esse comportamento suprime praticamente qualquer penalização em termos de resistência na rodagem em relação a um pneumático que não compreende um tal revestimento e melhora substancialmente a velocidade de obturação por ocasião da retirada do prego que permaneceu no lugar na estrutura do pneumático durante um tempo notável. Por tempo notável, entende de algumas horas a alguns dias.

É constatado também que quando o módulo dinâmico G* se torna superior à pressa de inflação Pg na gama de temperatura dada, as propriedades de obturação da camada auto-obturante se degradam. De fato, o motor de vários dos mecanismos de obturação sendo os esforços de compressão ligados à pressão de inflação do pneumático, quando o módulo dinâmico G* de uma camada auto-obturante é superior ou igual à pressão de inflação Pg, é constatado que a camada auto-obturante não é mais suficientemente deformável para obturar eficazmente os furos ligados aos rebentamentos notadamente depois de expulsão do objeto perfurante. Em contrapartida, certas camadas auto-obturantes rígidas demais para pneumáticos de veículos de turismo cuja pressão de serviço está entre 2 e 3 bars podem ser utilizadas com sucesso para pneumáticos de veículos pesados cuja pressão de serviço é da ordem de 8 a 10 bars.

De preferência o fator de perda tg δ é continuamente inferior a 0,15.

Isso permite assegurar que não há nenhuma penalização em resistência em rodagem e uma boa eficácia de obturação dos rebentamentos pelo revestimento.

O módulo dinâmico G* é também preferencialmente superior a Pg/30. Isso associado ao valor muito pequeno do fator de perda permite uma excelente estabilidade de forma por ocasião de rodagem em alta velocidade e alta temperatura.

As Requerentes constataram também que uma faixa

preferencial para o módulo dinâmico G* é:

$$0{,}01 < G^* < 0{,}1 \text{ MPa}$$

uma camada auto-obturante da qual o módulo dinâmico está compreendido dentro dessa faixa pode ser utilizada com eficácia em numerosos tipos de pneumático.

A gama de temperatura dada pode se estender vantajosamente na faixa [+10; +30]°C para as baixas temperaturas para levar em consideração os usos em condições frias. A gama de temperatura dada é então de +10 a +100°C.

Vantajosamente, essa gama pode compreender a faixa [100; 130]°C para as altas temperaturas para assegurar um com comportamento e notadamente uma boa estabilidade dimensional nas altas temperaturas. A gama de temperatura dada é então de +10 a +130°C.

De preferência, o TPS é o elastômero majoritário da camada auto-obturante.

O elastômero termoplástico estirênico é de preferência 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/propileno/estireno (SEPS), estireno/etileno/etileno/propileno/estireno (SEEPS) e pelas misturas desses copolímeros.

O pneumático de acordo com a invenção compreende vantajosamente uma camada auto-obturante de espessura mínima de 0,3 mm e preferencialmente entre 0,5 e 10 mm. A espessura dessa camada é notavelmente função do tipo de pneumático em questão. Para um veículo de tipo veículo pesado ou agrícola, essa espessura pode estar compreendida entre 1 e 3 mm. Para pneumáticos de Engenharia Civil, a espessura pode estar compreendida entre 2 e 10 mm. Finalmente para veículos de turismo, essa

espessura pode estar compreendida entre 0,4 e 2 mm.

O alongamento na ruptura ε_R da camada auto-obturante é de preferência superior a 500 % e mesmo superior a 800 %. A tensão na ruptura σ_R é de preferência superior a 0,2 MPa.

A invenção tem também como objeto um pneumático que compreende uma camada de estanqueidade constituída por uma composição de borracha substancialmente estanque ao gás de inflação que cobre substancialmente toda a parede interna do pneumático, no qual a camada auto-obturante recobre, pelo menos em parte, a camada estanque do lado da cavidade interna do pneumático.

De acordo com um outro modo de realização de um pneumático de acordo com a invenção, a camada auto-obturante pode ser disposta entre uma camada de estanqueidade e o reforço de tipo carcaça.

Nos pneumáticos de acordo com a invenção a camada auto-obturante pode ser disposta ao nível do topo dos mesmos, essa camada pode se prolongar até os equadores, ou de um flanco ao outro pelo menos até uma posição radial que corresponde substancialmente ao rebordo do gancho de aro quando o pneumático está na posição montada. A extensão da camada auto-obturante é função dos riscos de rebentamento dos pneumáticos em questão mas também do compromisso entre esses riscos e o peso desses pneumáticos.

Descrição breve dos desenhos

Todos os detalhes de realização são dados na descrição que se segue, completada pelas figuras 1 a 5, nas quais:

- a figura 1 apresenta de maneira esquemática um corte radial de um pneumático que incorpora uma camada auto-obturante de acordo com a invenção;

- a figura 2 ilustra de maneira esquemática um corte radial de um segundo modo de realização de um pneumático de acordo com a invenção;

- as figuras 3 e 4 apresentam de maneira esquemática os mecanismos de obturação das camadas auto-obturantes de acordo com a invenção na presença de um objeto perfurante e depois de sua retirada; e

- a figura 5 apresenta resultados de caracterização mecânica dinâmicos de materiais que constituem camadas auto-obturantes de acordo com a invenção.

Descrição detalhada da invenção

As caracterizações dinâmicas dos matérias elastoméricos são realizadas no reômetro MCR 301 da empresa Anton Paar. As amostras são cilíndricas com uma espessura de 2,5 mm e um diâmetro de 4 mm. As amostras são dispostas dentro de uma câmara térmica entre dois pratos planos, um fixo e o outro que oscila de modo sinusoidal em torno de seu centro, aplica-se também uma pressão normal de 0,02 MPa durante toda a duração dos ensaios. 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°/mn. Os resultados explorados são o módulo de cisalhamento dinâmico G* e o fator de perda tg δ na gama de temperatura dada. Tem-se:

$$G^* = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad \text{e} \quad \tan\delta = {G''}/{G'}$$

G*: módulo de cisalhamento dinâmico em MPa;

G': módulo real de cisalhamento em MPa;

G": módulo de perda em MPa; e

δ: defasagem entre a deformação imposta e a pressão medida.

Entende-se por módulo de extensão de um material o módulo de extensão secante aparente obtido a uma deformação de extensão uni axial dada ε, em primeira elongação (ou seja sem ciclo de acomodação), medido a 23°C; a velocidade de travessa é de 500 $mm.min^{-1}$ (norma ASTM D412). Esse módulo é chamado o módulo E.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{F}{S_0 \varepsilon}$$

; com S_0 seção inicial do corpo de prova, F força de extensão medida na deformação considerada e $\sigma = F/S_0$ tensão de extensão na deformação considerada.

Entende-se por σ_R e ε_R as tensões e alongamentos medidos na ruptura dos corpos de provas de materiais (σ_R é relacionado com a seção inicial do corpo de prova S_0).

A figura 1 representa de maneira esquemática um corte radial de uma cinta pneumática ou pneumático que incorpora uma camada auto-obturante de acordo com a invenção.

Esse pneumático 1 compreende um topo 2 reforçado por uma armadura de topo ou cintura 6, dois flancos 3 e dois frisos 4, cada um desses frisos 4 sendo reforçado com um cordonel 5. O topo 2 é encimado por uma banda de rodagem não representada nessa figura esquemática. Uma armadura de carcaça 7 é enrolada em torno dos dois cordonéis 5 em cada friso 4, o reviramento 8 dessa armadura 7 sendo por exemplo disposto na direção do exterior do pneumático 1 que é aqui representado montado em seu aro 9, a armadura de carcaça 7 é de maneira conhecida em si constituída por pelo menos uma lona reforçada por cabos ditos "radiais", por exemplo têxteis ou metálicos, quer dizer que esses cabos são dispostos praticamente paralelos uns aos outros e se estendem de um friso ao outro de maneira a formar um ângulo compreendido entre 80° e 90° com o pano circunferencial mediano (plano perpendicular ao eixo de rotação do pneumático que está situado a meia distância dos dois frisos 4 e passa pelo meio da armadura de topo 6). Uma camada estanque 10 se estende de um friso ao outro radialmente interiormente relativamente à armadura de carcaça 7.

O pneumático 1 é caracterizado pelo fato de que sua parede in terna compreende uma camada auto-obturante 11. De acordo com um modo de realização preferencial da invenção, a camada auto-obturante 11 recobre o conjunto da camada estanque 10 e constitui substancialmente toda a parede

interna do pneumático. A camada auto-obturante pode também se prolongar de um flanco ao outro, pelo menos a partir de uma altura radial que corresponde aos rebordos dos ganchos de aro quando a cinta pneumática está na posição montada. De acordo com outros modos de realização possíveis, a camada auto-obturante 11 poderia recobrir unicamente uma parte da zona estanque ao ar (camada 10), por exemplo somente a zona de topo do pneumático ou se estender pelo menos da zona de topo até os meios flancos (equadores) do pneumático.

De acordo com um outro modo de realização preferencial ilustrado na figura 2, a camada auto-obturante 11 é disposta entre a armadura de carcaça 7 e a camada estanque 10. Em outros termos, a camada estanque 10 recobre a camada auto-obturante 11 no lado da cavidade interna do pneumático 1.

A camada estanque (com espessura de 0,7 a 0,8 mm) é à base de borracha butila, apresenta uma formulação convencional para uma "goma interior" ("inner liner") que define usualmente, em um pneumático convencional, a face radialmente interna da dita cinta destinada a proteger a armadura de carcaça da difusão de ar que provém do espaço interior ao pneumático. Essa camada 10 estanque ao ar permite portanto a inflação e a manutenção sob pressão do pneumático 1; suas propriedades de estanqueidade lhe permitem garantir uma taxa de perda de pressão relativamente pequena, que permite manter a cinta inflada, em estado de funcionamento normal, durante um tempo satisfatório, normalmente de várias semanas ou vários meses.

As figuras 3 e 4 ilustram de maneira bastante esquemática os mecanismos de obturação das camadas auto-obturantes de acordo com a invenção na presença de um objeto perfurante e depois de sua retirada. Essas duas figuras apresentam uma porção ampliada de uma porção S de um flanco 3 do pneumático 1.

Na figura 3, um objeto perfurante 15 atravessou completamente o flanco 3 do pneumático criando assim a fissura 17a. O objeto perfurante ou prego permaneceu no lugar e as flechas indicam o sentido das tensões criadas pela pressão de inflação Pg que reina no interior da cavidade interna 12 do pneumático 1. Essa pressão de inflação Pg coloca a camada auto-obturante em um estado de compressão hidrostática que quanto menor é seu módulo de elasticidade de extensão ou seu módulo dinâmico de cisalhamento é ainda mais perfeita. Esses esforços aplicam o material da camada auto-obturante contra o objeto perfurante 15 e asseguram a estanqueidade da fissura 17a.

Na mesma figura 3, é vista a fissura 17b depois da retirada do prego 15 quando os dois lábios da fissura no material 30 do flanco 3 e as outras camadas de materiais estão muito próximos. Em um tal caso, os mesmos esforços de compressão hidrostática asseguram o fechamento dos lábios da fissura 17b na camada auto-obturante e assim a estanqueidade dessa fissura 17b.

Deve ser notado que quando o prego permanece no lugar, a camada estanque 11 permite limitar bastante a vazão de vazamento através da fissura 17a. Em contrapartida, por ocasião da retirada do prego, essa camada estanque é absolutamente incapaz de obturar a fissura 17b e o esvaziamento é com freqüência praticamente instantâneo.

A figura 4 apresenta o caso em que, depois de retirada do objeto perfurante, os lábios da fissura criada na estrutura do flanco 3 do pneumático estão afastados notavelmente e deixam um verdadeiro furo de dimensão acabada. Um tal furo pode correntemente atingir vários mm de diâmetro. Nesse caso, o motor da obturação de um a tal fissura 17b é sempre s pressão hidrostática gerada na camada auto-obturante pela pressão de inflação Pg. Esses esforços acarretam um deslocamento da fissura para preenchê-la com o material da camada auto-obturante próximo da fissura. Resulta daí uma

excelente obturação da fissura.

Esse deslocamento é ainda mais fácil quanto menor for o módulo dinâmico do material da camada auto-obturante. Em todo caso, esse módulo deve ser inferior ao valor da pressão de inflação para que fissuras de diâmetro notável possam ser obturadas. Esse módulo dinâmico também não deve ser baixo demais para evitar que o material da camada auto-obturante passe através da fissura. Esses deslocamentos demandam também aos materiais da camada auto-obturante um alongamento na ruptura elevado associado a uma tensão na ruptura elevada para poder preencher as fissuras sem se romper. Um alongamento na ruptura superior a 500 % e preferencialmente superior a 800 % associada a uma tensão na ruptura superior a 0,2 MPa para os matérias de acordo com a invenção são satisfatórios.

As camadas auto-obturantes de acordo com a invenção têm um comportamento mecânico muito próximo de um material elástico. Esse comportamento lhes dá uma vantagem substancial em relação às camadas auto-obturantes usuais das quais o comportamento mecânico é muito mais viscoso. Essa vantagem é colocada em evidência por ocasião da retirada dos objetos perfurantes, notadamente quando esse objeto perfurante permaneceu no lugar algumas horas e mesmo alguns dias ou mais. Em um tal caso, o material da camada auto-obturante usual teve amplamente o tempo de se relaxar completamente em torno de todo o objeto perfurante e sua viscosidade se opõe aos esforços de compressão hidrostática que tendem a fazer o material fluir na fissura criada pela retirada. Daí pode resultar, notadamente se seu colante ao objeto perfurante diminuiu, um defeito de estanqueidade durante um tempo maior ou menor. Esse defeito de estanqueidade é muito facilmente audível por ocasião da retirada do objeto perfurante.

Em contrapartida as camadas auto-obturantes de acordo com a invenção têm um comportamento praticamente puramente elástico e por

ocasião da retirada, sob a ação dos esforços de compressão hidrostática, sua resposta é quase instantânea. Não se observa mais esse defeito de estanqueidade.

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

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

De preferência, a camada auto-obturante de acordo com a invenção compreende um elastômero TPS 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/propileno/estireno (SEPS), estireno/etileno/etileno/propileno/estireno (SEEPS) e pelas misturas desses copolímeros.

Mais preferencialmente, o dito elastômero é escolhido no grupo constituído pelos copolímeros SEBS, pelos copolímeros SEPS e pelas misturas desses 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 %.

Abaixo do mínimo indicado, o caráter termoplástico do elastômero apresenta o risco de diminuir de maneira sensível enquanto que acima do máximo preconizado, a elasticidade da composição pode ser

afetada. Por essas razões, a taxa de estireno é mais preferencialmente compreendida entre 10 e 40 %, em especial entre 15 e 35 %.

É preferido que a temperatura de transição vítrea (Tg, medida de acordo com ASTM D3418) do elastômero TPS seja inferior a -20°C, mais preferencialmente inferior a -40°C.

Um valor de Tg superior a esses mínimos, que implica uma Tg maior da própria composição auto-obturante, pode diminuir os desempenhos da composição auto-obturante por ocasião de uma utilização em temperatura muito baixa; para uma tal utilização, a Tg do elastômero TPS é mais preferencialmente ainda inferior a -50°C.

A massa molecular média em número (anotada Mn) do elastômero TPS é preferencialmente compreendida entre 50 000 e 500 000 g/mol, mais preferencialmente compreendida entre 75 000 e 450 000. Abaixo dos mínimos indicados, a coesão entre as cadeias de elastômero TPS, em razão de sua diluição (quantidade de agente de extensão), apresenta o risco de ser afetada; por outro lado, um aumento da temperatura de uso apresenta o risco de afetar as propriedades mecânicas, notadamente as propriedades na ruptura, com como conseqüência um desempenho diminuído "a quente". Por outro lado, uma massa Mn muito elevada pode ser prejudicial para a flexibilidade da composição, nas taxas de óleo de extensão preconizadas. Assim, foi constatado que um valor compreendido dentro de um domínio de 250 000 a 400 000 era especialmente bem adaptado, notadamente para uma utilização da composição auto-obturante em uma cinta pneumática.

A massa molecular média em número (Mn) do elastômero TPS é determinada de maneira conhecida, por cromatografia de exclusão estérica (SEC). A amostra é previamente solubilizada em tetraidrofurano a uma concentração de cerca de 1 g/l; e depois a solução é filtrada em filtro com porosidade de 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. É utilizado um jogo de quatro colunas WATERS em série, de denominações comerciais "STYRAGEL" ("HMW7", "HMW6E" e duas "HT6E"). O volume injetado da solução da amostra de polímero é de 100 µm. O detector é um refratômetro diferencial "WATERS 2410" e seu software associado de exploração dos dados cromatográficos é o sistema "WATERS MILLENIUM". As massas moleculares médias calculadas são relativas a uma curva de aferição realizada com padrões de poliestireno.

O elastômero TPS pode constituir a totalidade da matriz elastomérica ou a maioria ponderal (de preferência para mais de 50 %, mais preferencialmente para mais de 70 %) dessa última quando ela compreende um ou vários outro(s) elastômero(s), termoplásticos 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-obturante.

Para obter módulos dinâmicos de acordo com a invenção, as camadas auto-obturantes compreendem preferencialmente óleos de extensão (ou óleos plastificantes), utilizados a uma taxa muito alta, compreendida entre 200 e 700 pce (ou seja entre 200 e 700 partes em peso para cem partes de elastômero).

É possível utilizar qualquer óleo de extensão, de preferência de caráter pouco polar, próprio para estender, plastificar elastômeros, notadamente termoplásticos.

Em temperatura ambiente (23°C), esses óleos, mais ou menos viscosos, são líquidos (quer dizer, para lembrança, substâncias que têm a capacidade de tomar a prazo a forma de seu continente), por oposição notadamente a resinas, em especial de pegajosidade, que são por natureza

sólidas.

De preferência, o óleo de extensão escolhido no grupo constituído pelos óleos poliolefínicos (quer dizer provenientes da polimerização de olefinas, mono-olefinas ou diolefinas), os óleos parafínicos, os óleos naftênicos (de baixa ou alta viscosidade), os óleos aromáticos, os óleos minerais, e as misturas desses óleos.

Mais preferencialmente, é utilizado um óleo poliisobuteno, notadamente poliisobutileno (PIB), um óleo parafínico ou uma mistura desses óleos.

A título de exemplos, óleos poliisobutileno são comercializados notadamente pela empresa Univar sob a denominação "Dynapak Poly" (e.g. "Dynapak Poly 190"), por BASF sob a denominações "Glissopal" (e.g. "Glissopal 1000") ou "Oppanol" (e.g. "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 média em número (Mn) do óleo de extensão é preferencialmente compreendida entre 200 e 30 00 g/mol, mais preferencialmente ainda compreendida entre 300 e 10 000 g/mol.

Para massas Mn baixas demais, existe um risco de migração do óleo para o exterior da composição auto-obturante, enquanto que massas elevadas demais podem acarretar um enrijecimento excessivo dessa composição. Uma massa Mn compreendida entre 400 e 3000 g/mol se revelou constituir um excelente compromisso para as aplicações visadas, em especial para uma utilização em uma cinta pneumática.

A massa molecular média em número (Mn) do óleo de extensão é determinada por SEC, a amostra sendo previamente solubilizada em tetraidrofurano a uma concentração de cerca de 1 g/l; e depois a solução é filtrada em filtro com porosidade de 45 µm 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. É utilizado um jogo de quatro colunas WATERS de denominação "STYRAGEL HT6E". O volume injetado da solução da amostra de polímero é de 100 µm. O detector é um refratômetro diferencial "WATERS 2410" e seu software associado de exploração dos dados cromatográficos é o sistema "WATERS MILLENIUM". As massas moleculares médias calculadas são relativas a uma curva de aferição realizada com padrões de poliestireno.

O profissional saberá, à luz da descrição e dos exemplos de realização que se seguem, ajustar a quantidade de óleo de extensão em função das condições especiais de uso da camada auto-obturante, notadamente do tipo de pneumático no qual ela é destinada a ser utilizada.

É preferido que a taxa de óleo de extensão esteja compreendia entre 250 e 600 pce. Abaixo do mínimo indicado, a composição auto-obturante apresenta o risco de apresentar uma rigidez muito grande para certas aplicações enquanto que acima do máximo preconizado, há uma exposição a um risco de coesão insuficiente da composição. Por essa razão, a taxa de óleo de extensão é mais preferencialmente compreendida entre 300 e 500 pce, notadamente para uma utilização da composição auto-obturante em uma cinta pneumática.

Elastômeros TPS tais como SEPS ou SEBS estendidos com altas taxas de óleo são bem conhecidos e são disponíveis comercialmente. A título de exemplos, podem ser citados os produtos comercializados pela empresa Vita Thermoplastic Elastomers ou VTC ("VTC TPE group"), sob a denominação "Dryflex" (e.g. "Dryflex 967100") ou "Mediprene" (e.g. "Mediprene 500 000M") e aqueles vendidos por Multibase sob a denominação "Multiflex" (e.g. "Multiflex G00").

Esses produtos, desenvolvidos notadamente para aplicações medicais, farmacêuticas ou cosméticas, podem ser empregados de modo

clássico para TPE, por extrusão ou moldagem, por exemplo a partir de uma matéria prima disponível sob a forma de esferas ou de granulados.

A figura 5 apresenta propriedades dinâmicas de três materiais dos quais dois de acordo com a invenção. O material 1 é o produto comercial "Mediprene 5000 000M" e o material 3 o produto comercial "Multiflex G00". Esses dois materiais compreendem taxas de óleo de extensão parafínicos da ordem de 400 pce em massa. O material 3 é uma mistura usualmente utilizada como camada estanque. Ele é à base de um elastômero butila.

Na figura 5 são representados em abscissa a temperatura de medição entre -50°C e +150°C e em ordenada o módulo dinâmico de cisalhamento G* expresso com uma escala linear em Pa (eixo da esquerda) e o fator de perda tg delta (eixo da direita). As curvas que representam G* em função da temperatura são em traços cheios e aquelas tg delta em traços pontilhados. Para facilitar a observação, a escala de G* se limita ao valor máximo preferencial G* = 100 000 Pa (ou 1 bar) e a escala de tg delta se limita a 1.

Os materiais 1 e 2 têm seu valor de tg delta inferior a 0,15 em toda a faixa de temperaturas [0; 130°C]. Seu comportamento é assim praticamente puramente elástico em toda essa faixa de temperaturas e a resistência na rodagem de pneumáticos que compreendem essa camada auto-obturante foi medida e confirmou a ausência de qualquer penalização ligada à presença dessa camada auto-obturante. A título de lembrança, a penalização em resistência na rodagem de um pneumático que compreende um revestimento usual anti-obturante pode atingir 5 %.

O módulo dinâmico de cisalhamento desses dois materiais está compreendido entre 30 000 e 60 000 Pa na mesma gama de temperatura. Esses valores de módulo dinâmico de cisalhamento dá aos mesmos uma flexibilidade muito grande muito favorável para os mecanismos de obturação das fissuras e furos para veículos de turismo dos quais a pressão de inflação é

da ordem de 1 a 3 bar.

A título de comparação o material 3 tem um valor de tg delta continuamente superior a 0,2 em toda a gama de temperaturas considerada. Uma camada de um tal material provoca uma penalização notável em resistência na rodagem, ainda mais nítida visto que o módulo dinâmico de cisalhamento é, ele também, muito alto, da ordem de 1 MPa na gama de temperaturas considerada.

Deve ser notado que a curva de tg delta desse terceiro material aumenta muito substancialmente desde que a temperatura desce abaixo de 50°C, isso quer dizer que a penalização em resistência na rodagem será mais sensível em condições invernais, mas também que o aumento do módulo dinâmico de cisalhamento associado vai acarretar uma degradação do comportamento em obturação de fissuras em baixa temperatura. É uma vantagem notável dos materiais de acordo com a invenção de ter um comportamento estável em obturação das fissuras em uma gama muito ampla de temperaturas, notadamente nas temperaturas frias.

Em alta temperatura, o fato de que os aumentos observados dos valores de tg delta só sejam sensíveis acima de 100°C é muito positivo para garantir uma boa estabilidade dimensional das camadas auto-obturantes no pneumático, notadamente por ocasião de rodagem em alta velocidade.

Os dois materiais 1 e 2 têm um alongamento na ruptura superior a 1 000 % e uma tensão na ruptura superior a 0,2 MPa.

Os pneumáticos 1 das figuras 1 e 2 providos de suas camadas auto-obturantes 11 tal como descritas acima podem ser realizados antes de vulcanização ou depois.

No primeiro caso (i.e., antes de vulcanização do pneumático), a composição auto-obturante é simplesmente aplicada de modo convencional no local desejado, para formação da camada 11. A vulcanização é em seguida efetuada classicamente. Os elastômeros TPS suportam bem as restrições

ligadas à etapa de vulcanização.

Uma variante de fabricação vantajosa, para o profissional dos pneumáticos, consistirá por exemplo em colocar planamente a camada auto-obturante diretamente sobre um tambor de confecção, sob a forma de uma camada ("skim") de espessura adaptada (por exemplo 3 mm), antes de recobrir essa última com a camada estanque ao ar e depois o resto da estrutura do pneumático. Esse tipo de processo permite por outro lado realizar facilmente o segundo modo de realização da figura 2 no qual a camada de estanqueidade 10 constitui a parede interna do pneumático em contato com o ar de inflação.

No segundo caso (i.e., depois de vulcanização do pneumático), a camada auto-obturante é aplicada no interior da cinta pneumática cozida por qualquer meio apropriado, por exemplo por colagem, por pulverização ou ainda extrusão e insuflação de um filme de espessura apropriada.

Por ocasião de ensaios, pneumáticos de tipo turismo, de dimensão 205/55 R16 "Energy 3" foram testados. A parede interna dos pneumáticos (já compreendendo a camada estanque ao ar 12) foi recoberta pela camada auto-obturante 11 precedentemente descrita ("Mediprene 500 000M"), de uma espessura de 2 mm, e depois os pneumáticos foram vulcanizados.

Em um dos pneumáticos montado e inflado, 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 o auxílio de punções que foram imediatamente retirados. O pneumático foi então submetido a uma rodagem por volante, em sua carga nominal, a 130 km/h, durante 6 300 km, sem perda de pressão.

Em um segundo pneumático montado e inflado, as mesmas perfurações foram realizadas e os objetos perfurantes deixados no lugar durante uma semana. O pneumático foi em seguida submetido a uma rodagem

por volante, em sua carga nominal, a 130 km/h, durante 6 300 km, de novo sem perda de pressão notável.

A invenção não está limitada aos exemplos descritos e representados e diversas modificações podem ser trazidas a ela sem sair de seu âmbito definido pelas reivindicações anexas.

REIVINDICAÇÕES

1. Pneumático que compreende pelo menos dois flancos, um topo provido radialmente exteriormente de uma banda de rodagem, uma estrutura de reforço de tipo carcaça, uma armadura de topo, a superfície interna dos flancos e do topo formando uma parede interna do pneumático, pelo menos uma porção da dita parede sendo recoberta por uma camada auto-obturante que compreende um elastômero termoplástico estirênico (dito "TPS") e o pneumático sendo próprio para ter uma pressão de inflação em serviço Pg dada, caracterizado pelo fato de que, para qualquer temperatura dentro de uma gama de temperaturas dada compreendida entre +30°C e +100°C, a camada auto-obturante tem um fator de perda tg δ inferior a 0,2 e um módulo dinâmico G* inferior a Pg; tg δ e G* sendo medidos a uma freqüência de 10 Hz.

2. Pneumático de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a camada auto-obturante apresenta, para qualquer temperatura dentro da gama de temperaturas dada, um fator de perda tg δ inferior a 0,15.

3. Pneumático de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 e 2, caracterizado pelo fato de que a camada auto-obturante apresenta, para qualquer temperatura dentro da gama de temperaturas dada, um módulo dinâmico G* superior a Pg/30.

4. Pneumático de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 e 2, caracterizado pelo fato de que a camada auto-obturante apresenta, para qualquer temperatura dentro da gama de temperaturas dada, um módulo dinâmico G* superior a 0,01 MPa.

5. Pneumático de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o módulo dinâmico G* é tal que:

$$0{,}01 < G^* < 0{,}1 \text{ MPa}$$

6. Pneumático de acordo com uma das reivindicações

precedentes, caracterizado pelo fato de que a gama de temperaturas compreende além disso a faixa [+10; +30]°C e se estende assim de +10 a +100°C.

7. Pneumático de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que a gama de temperaturas dada compreende além disso a faixa [+100; +130]°C e se estende assim de +10°C a +130°C.

8. Pneumático de acordo com uma qualquer das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o TPS é o elastômero majoritário da camada auto-obturante.

9. Pneumático de acordo com uma qualquer das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o TPS é escolhido no grupo dos copolímeros blocos estireno/butadieno/estireno (SBS), 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 desses copolímeros.

10. Pneumático de acordo com uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a camada auto-obturante tem uma espessura mínima de 0,3 mm e preferencialmente entre 0,5 e 10 mm.

11. Pneumático de acordo com uma qualquer das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o alongamento na ruptura ε_R da camada auto-obturante é superior a 500 % e de preferência superior a 800 %.

12. Pneumático de acordo com uma qualquer das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a tensão na ruptura σ_R da camada auto-obturante é superior a 0,2 MPa.

13. Pneumático de acordo com uma qualquer das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a composição auto-

obturante compreende um óleo de extensão a uma taxa compreendida entre 200 e 700 pce (partes em peso para cem de elastômero).

14. Pneumático de acordo com uma qualquer das reivindicações precedentes,caracterizado pelo fato de que compreende por outro lado uma camada de estanqueidade constituída por uma composição de borracha substancialmente estanque ao gás de inflação que cobre substancialmente toda a parede interna do dito pneumático, em que a camada auto-obturante recobre, pelo menos em parte, a camada estanque do lado da cavidade interna do pneumático.

15. Pneumático de acordo com uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que compreende por outro lado uma camada de estanqueidade constituída por uma composição de borracha substancialmente estanque ao gás de inflação que cobre substancialmente toda a parede interna do dito pneumático, em que a camada auto-obturante é disposta entre a camada de estanqueidade e o reforço de tipo carcaça.

16. Pneumático de acordo com uma das reivindicações 14 e 15, caracterizado pelo fato de que a dita camada auto-obturante é disposta ao nível do topo do dito pneumático.

17. Pneumático de acordo com uma das reivindicações 14 e 15, caracterizado pelo fato de que a dita camada auto-obturante é prolongada vantajosamente de um flanco ao outro, pelo menos até uma posição radial que corresponde aos equadores do dito pneumático.

18. Pneumático de acordo com uma das reivindicações 14 e 15, caracterizado pelo fato de que a dita camada auto-obturante é prolongada vantajosamente de um flanco ao outro, pelo menos até uma posição radial que corresponde substancialmente ao rebordo do gancho de aro quando o pneumático está na posição montada.

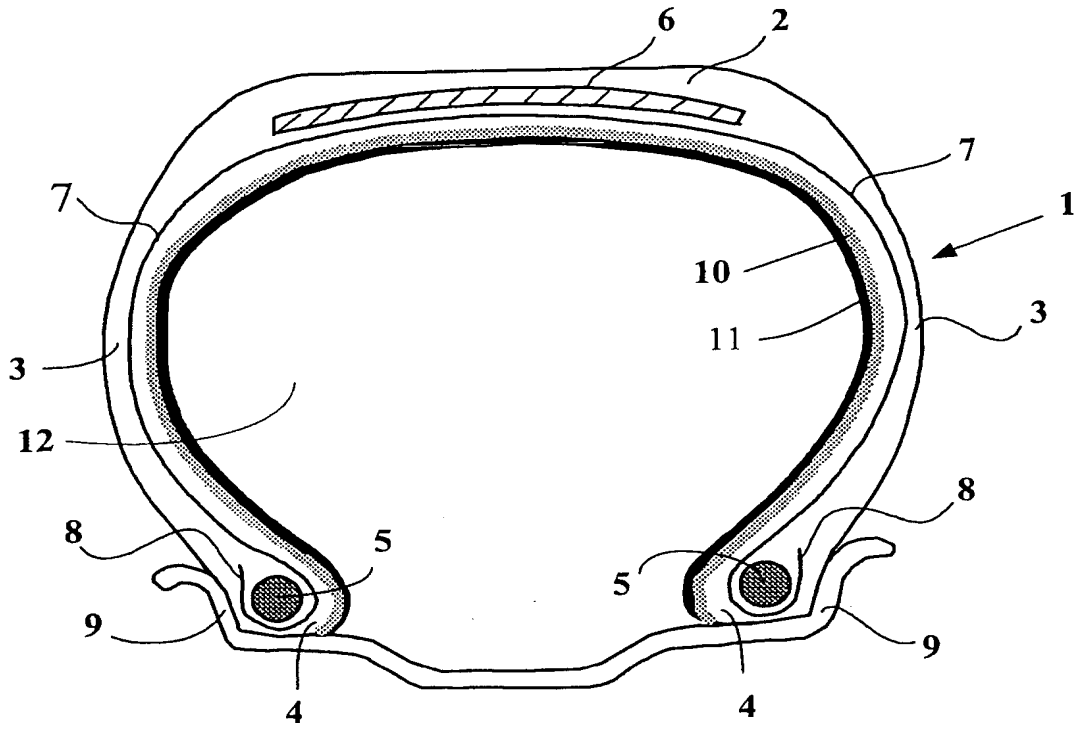


Fig. 1

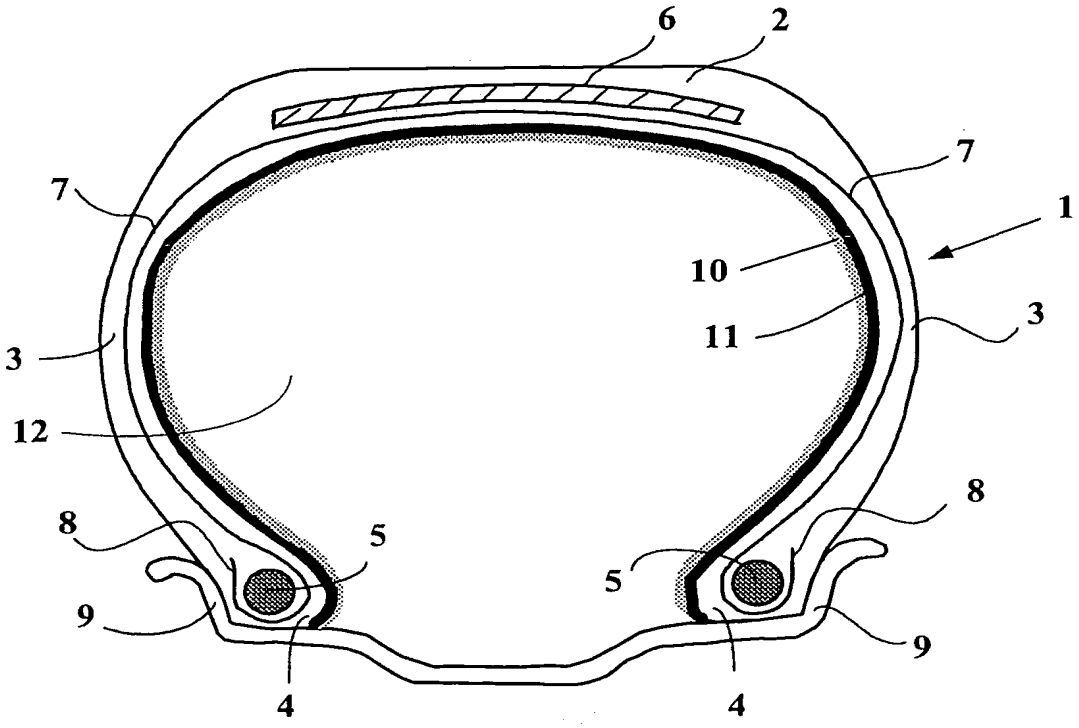


Fig. 2

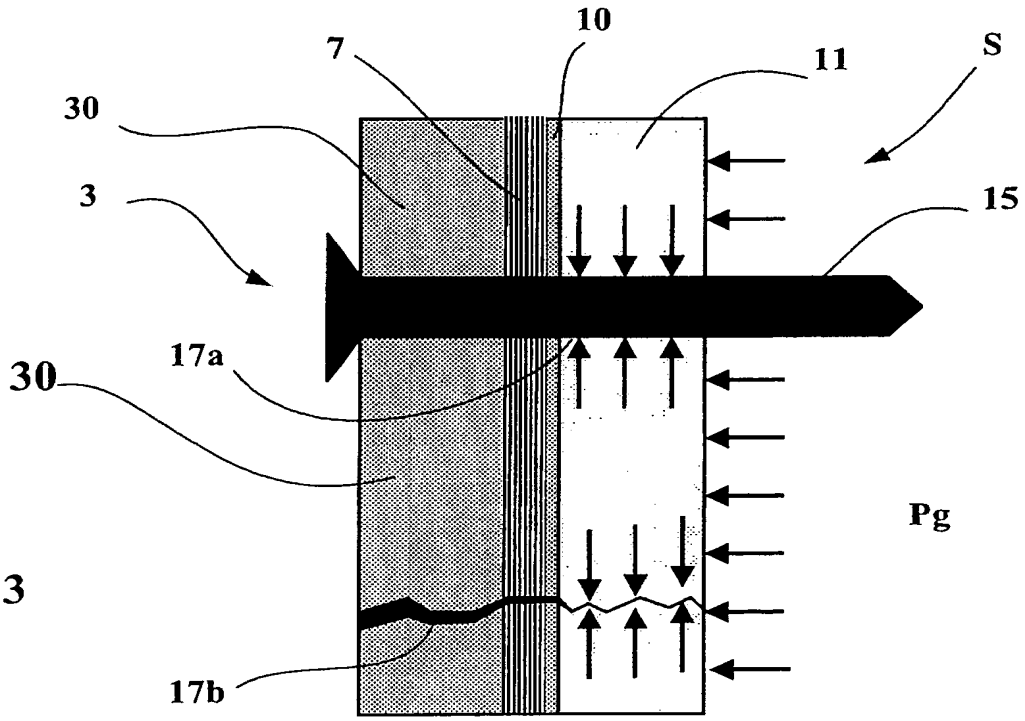


Fig. 3

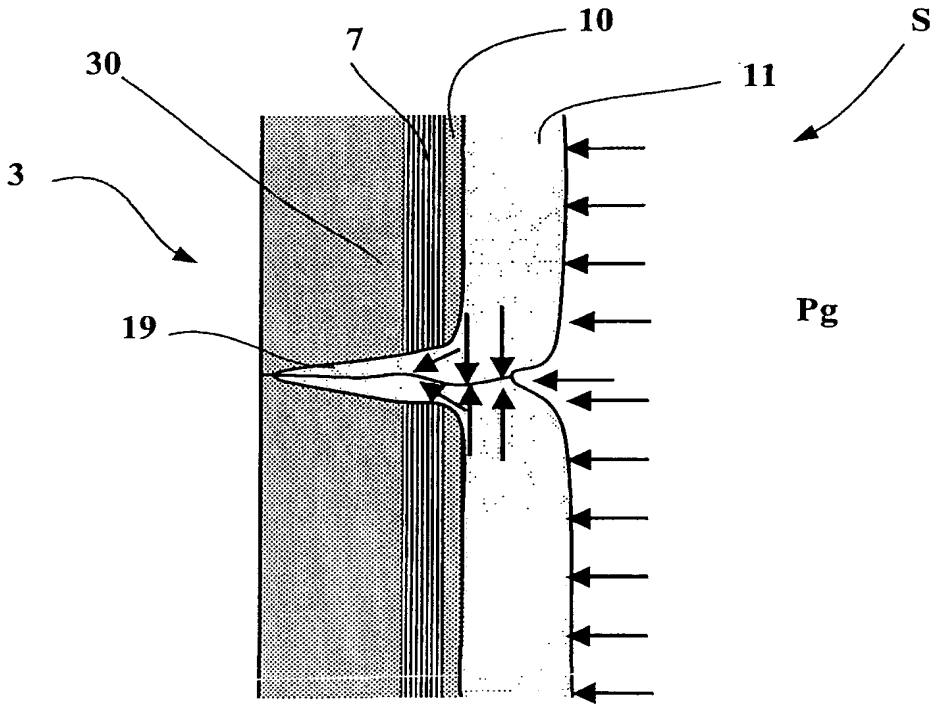
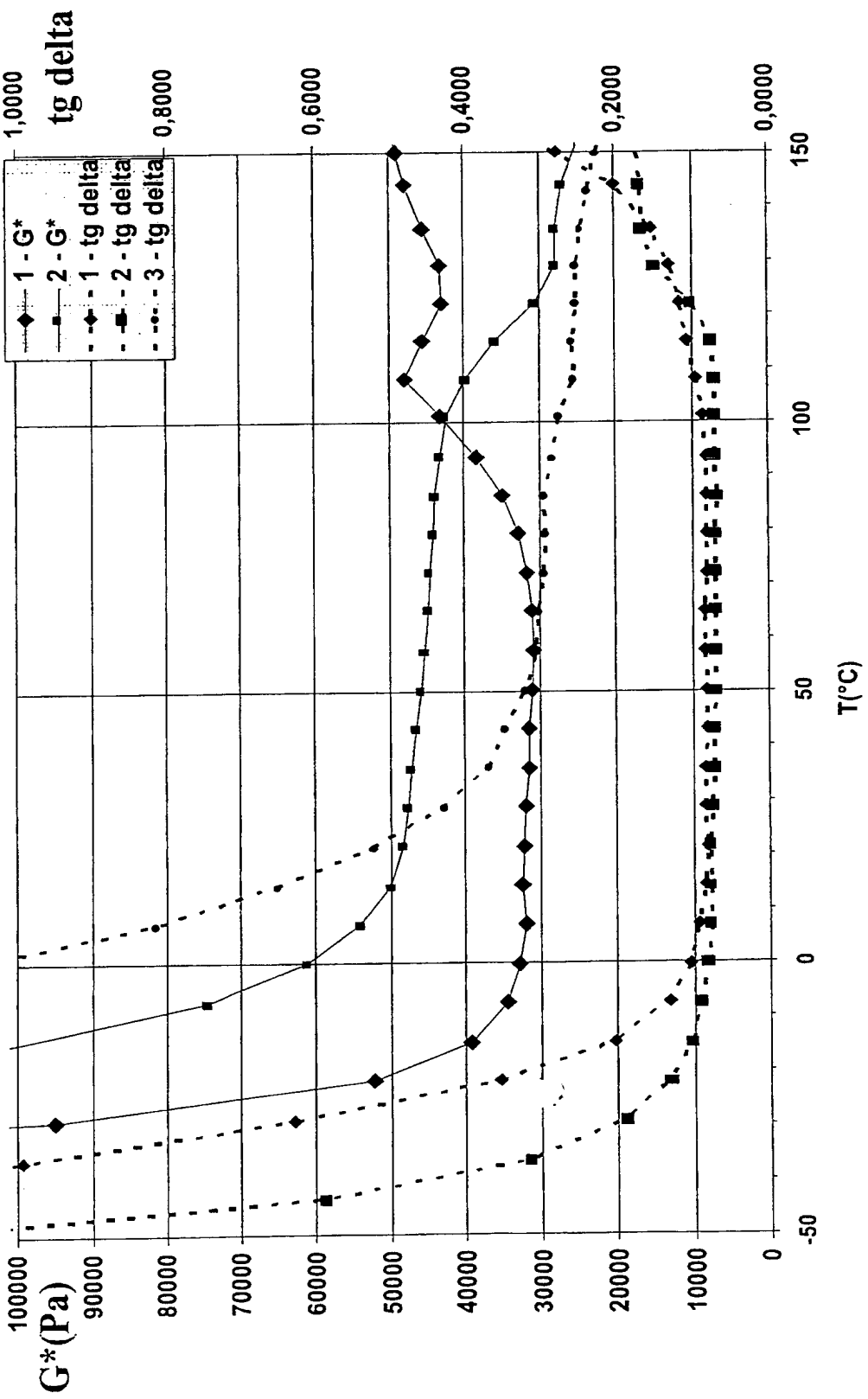


Fig. 4

Fig. 5


G*(Pa)
tg delta
T(°C)
1 - G*
2 - G*
1 - tg delta
2 - tg delta
3 - tg delta
100000
90000
80000
70000
60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
1,0000
0,8000
0,6000
0,4000
0,2000
0,0000
-50
0
50
100
150

RESUMO

"PNEUMÁTICO"

Pneumático (1) que compreende pelo menos dois flancos (3), um topo (2) provido radialmente exteriormente de uma banda de rodagem, uma estrutura de reforço de tipo carcaça (7), uma armadura de topo, a superfície interna dos flancos (3) e do topo (2) formando uma parede interna do pneumático, pelo menos uma porção da dita parede sendo recoberta por uma camada auto-obturante (11) que compreende um elastômero termoplástico estirênico (dito "TPS") e o pneumático sendo próprio para ter uma pressão de inflação em serviço Pg dada, caracterizado pelo fato de que, para qualquer temperatura dentro de uma gama de temperaturas dada compreendida entre +30°C e +100°C, a camada auto-obturante (11) tem um fator de perda tg delta inferior a 0,2 e um módulo dinâmico G* inferior a Pg; tg delta e G* sendo medidos a uma freqüência de 10 Hz.