



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 102017025531-0 B1



(22) Data do Depósito: 28/11/2017

(45) Data de Concessão: 30/08/2022

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE BORRACHA CONTENDO ÓLEO DE SOJA ESPECÍFICO E PNEU POSSUINDO UMA BANDA DE RODAGEM

(51) Int.Cl.: B60C 1/00; C08L 9/06; C08K 3/00; C08K 3/012; C08K 3/34; (...).

(52) CPC: B60C 1/0016; C08L 9/06; C08K 3/00; C08K 3/012; C08K 3/34; (...).

(30) Prioridade Unionista: 28/11/2016 US 15/361.521.

(73) Titular(es): THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY.

(72) Inventor(es): STEPHAN RODEWALD; GEORGE JIM PAPAKONSTANTOPOULOS; BRUCE RAYMOND HAHN.

(57) Resumo: A presente invenção refere-se a uma composição de borracha composta por ao menos um elastômero à base de dieno conjugado contendo óleo de soja específico à base de triglicérido tendo um componente de éster do ácido oleico altamente monoinsaturado a um pneu com um componente da mesma.

“COMPOSIÇÃO DE BORRACHA CONTENDO ÓLEO DE SOJA ESPECÍFICO E PNEU POSSUINDO UMA BANDA DE RODAGEM”

CAMPO DA INVENÇÃO

[001]A presente invenção refere-se a uma composição de borracha composta por ao menos um elastômero à base de dieno conjugado contendo óleo de soja específico à base de triglicerídeo dotado de um componente de éster do ácido oleico altamente monoinsaturado e a um pneu com um componente do mesmo.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[002]Em geral, as composições de borracha são desejadas para componentes de pneu onde uma ou mais propriedades de processabilidade de borracha não curada e composição de borracha curada são promovidas.

[003]Algumas vezes, vários elastômeros à base de dieno são misturados com óleo à base de petróleo para aperfeiçoar seu processamento não curado que também pode aperfeiçoar várias propriedades de borracha curada.

[004]Algumas vezes, sugeriu-se óleo de soja para misturar com vários elastômeros à base de dieno ao invés, ou em combinação com, óleo à base de petróleo para esses propósitos. Por exemplo, e sem caráter limitativo, consulte as Patentes nos U.S. 6.448.318, 7.919.553, 8.100.157, 8.022.136 e 8.044.118 e Pedido de Patente nº U.S. 2014/0155660.

[005]Os triglicerídeos são os constituintes principais de óleos derivados vegetais, como óleo de soja que são ésteres de ácido graxo formados a partir de glicerol (um álcool triídrico contendo três grupos hidroxila) e, desse modo, contendo três grupos de ácido graxo.

[006]O óleo de soja é composto por ésteres saturados, monoinsaturados e poli-insaturados misturados de ácidos graxos. Entende-se que o teor de éster insaturado do óleo de soja é convencionalmente composto por um teor de éster de

triglicerídeo monoinsaturado mínimo sob a forma de éster à base de ácido oleico (por exemplo, cerca de 20 a cerca de 35 por cento dos componentes de éster de ácido graxo insaturados do óleo de soja, ou cerca de 20 a cerca de 30 por cento dos componentes de éster de ácido saturado e insaturado), e, portanto, um teor principal de ésteres insaturados do óleo de soja sendo composto por cerca de 65 a cerca de 80 por cento de ésteres de ácido graxo poli-insaturado contendo éster de ácido linoleico primariamente bifuncional e éster de ácido linolênico trifuncional.

[007]Contempla-se que uma redução significativa no teor de insaturação do óleo de soja em um sentido de um aumento significativo no componente de éster de ácido monoinsaturado (aumento no componente de éster de ácido oleico) do óleo de soja com uma redução correspondente no componente de éster ácido poli-insaturado (redução nos componentes de éster de ácido linoleico e linolênico poli-insaturados) pode ter algum efeito nas propriedades de composições de borracha contendo o óleo de soja específico que é sujeito dessa avaliação.

[008]De modo correspondente, deseja-se que um óleo de soja específico contendo um teor de insaturação significativamente reduzido (resultando a partir de um teor de éster de ácido oleico monoinsaturado significativamente aumentado) seja avaliado para uso com vários elastômeros à base de dieno. Esse óleo de soja específico deve ser obtido como um óleo vegetal natural proveniente de uma planta de soja híbrida.

[009]Em uma modalidade, pelo menos cerca de 65, alternativamente, cerca de 75 a cerca de 95, por cento dos ésteres de ácido graxo insaturado do óleo de soja específico são compostos por éster de ácido oleico monoinsaturado (em que a combinação de ácidos graxos saturados e insaturados contém cerca de 65 a cerca de 90 por cento do éster de ácido oleico monoinsaturado) e com o restante dos ésteres de ácido graxo insaturado sendo composto por ésteres de ácido graxo poli-insaturado.

[010]Para essa avaliação, é importante avaliar que o óleo de soja à base de éster de triglicerídeo é quimicamente diferenciado de óleos à base de petróleo (hidrocarboneto) em um sentido que esse óleo de soja específico contém um grau significativo de monoinsaturação (de ácido oleico) e é claramente não linear ou um óleo à base de petróleo aromático.

[011]A composição química de óleo de soja pode ser determinada por análise cromatográfica gasosa (GC) de acordo com ASTM D5974. Para uma análise cromatográfica gasosa (análise GC), os triglicerídeos do óleo de soja são convertidos em ésteres de metila de ácido graxo por refluxo em um azeotropo ácido de metanol e tolueno antes da análise de GC. A análise cromatográfica gasosa dos ésteres de metila de ácido graxo mostra um alto grau de monoinsaturação do óleo de soja específico à base de éster de triglicerídeo.

[012]Desse modo, o óleo de soja específico à base de triglicerídeo contém um alto teor de componente de éster de ácido graxo oleico monoinsaturado dos ésteres de triglicerídeo e teor mínimo de componente de éster de ácido linoleico bi-insaturado e éster de ácido linolênico tri-insaturado do triglicerídeo comparado ao que se entende como sendo um óleo de soja mais convencional.

[013]O desafio de combinar esse óleo de soja específico à base de triglicerídeo monoinsaturado alto para uso como um óleo de processamento de borracha ao invés de um óleo à base de petróleo e um óleo de soja mais convencional com elastômeros à base de dieno com carga de reforço contendo sílica precipitada em um misturador de borracha interno (por exemplo, misturador Banbury™) deve ser avaliado com resultados sendo desconhecidos até que tal avaliação seja submetida.

[014]Na descrição da presente invenção, os termos “composto”, “composições de borracha” e “compostos”, onde usados, se referem a composições de borracha que foram compostas, ou misturadas, com ingredientes de composição

de borracha apropriados. Os termos “borracha”, “polímero” e “elastômero” podem ser usados de modo intercambiável exceto onde indicado em contrário. As quantidades de materiais são geralmente expressas em partes de material por 100 partes de borracha em peso (phr).

DESCRIÇÃO RESUMIDA E PRÁTICA DA INVENÇÃO

[015]De acordo com a presente invenção, proporciona-se uma composição de borracha composta por, com base em partes em peso por 100 partes em peso de elastômero (phr):

(A) pelo menos um elastômero à base de dieno conjugado,

(B) de cerca de 5 a cerca de 60, alternativamente, de cerca de 10 a cerca de 40, phr de óleo de soja específico à base de éster de triglicerídeo onde componentes de éster de ácido graxo insaturados do mesmo compreendem uma combinação de componentes de éster de ácido oleico monoinsaturado, éster de ácido linoleico bi-insaturado e éster de ácido linolênico tri-insaturado em que o dito componente de éster de ácido oleico compreende pelo menos 65 por cento e, alternativamente, de cerca de 75 a cerca de 95 por cento dos ditos componentes de éster de ácido graxo, e

(C) de cerca de 30 a cerca de 140, alternativamente, de cerca de 50 a cerca de 120 phr de carga de reforço composta por:

(1) negro de fumo de reforço de borracha, ou

(2) sílica precipitada (sílica amorfa), ou

(3) combinação de negro de fumo de reforço de borracha e sílica precipitada (contendo, por exemplo, cerca de 20 a cerca de 99 por cento, em peso, de sílica precipitada, alternativamente, de cerca de 55 a cerca de 99 por cento, em peso, sílica precipitada, para uma carga de reforço rica em sílica),

em que a dita sílica precipitada é proporcionada junto ao acoplador de sílica (agente de acoplamento de sílica) para a dita sílica precipitada tendo uma fração

reativa com grupos hidroxila (por exemplo, grupos silanol) na dita sílica precipitada e outra fração diferente interativa com os ditos elastômeros à base de dieno.

[016]Em uma modalidade, o dito óleo de soja específico com alto teor de éster à base de ácido oleico contém um mínimo de cerca de 1 por cento de éster à base de ácido linolênico trifuncional e, tipicamente, em uma faixa de cerca de 1,5 a cerca de 5 por cento do dito éster à base de ácido linolênico.

[017]Em uma modalidade, devido a inconsistências inerentes de composições de vários óleos de triglicerídeos vegetais naturais, incluindo, por exemplo, se os mesmos contêm 1,5 a cerca de 3,5 por cento do éster à base de ácido linolênico trifuncional de óleo de soja, é desejável que o óleo de soja específico seja exclusivo de outros óleos de triglicerídeos vegetais, incluindo, por exemplo, óleos de triglicerídeos vegetais que não contêm pelo menos um por cento de éster de ácido linolênico.

[018]Em uma modalidade, o dito óleo de soja específico é exclusivo de óleo de soja contendo amido plastificado.

[019]Em uma modalidade, proporciona-se um pneu tendo um componente composto por tal composição de borracha.

[020]Em uma modalidade, proporciona-se um pneu tendo uma banda de rodagem composta por tal composição de borracha.

[021]Vale ressaltar que esse óleo de soja específico à base de éster de triglicerídeo é derivado a partir de um vegetal de ocorrência natural, isto é, soja.

[022]A sílica precipitada (sílica precipitada amorfa sintética) pode ser proporcionada como:

(A) uma sílica precipitada hidrofobada pela reação in situ dentro da composição de borracha com o dito agente de acoplamento de sílica, ou

(B) uma sílica precipitada pré-hidrofobada (pré-hidrofobada antes da sua adição à composição de borracha composta tendo sido hidrofobada pela reação de

sílica precipitada com o dito agente de acoplamento de sílica para formar um compósito da mesma antes da sua adição à composição de borracha.

[023]Em uma modalidade, onde a dita sílica precipitada é uma sílica precipitada pré-hidrofobada, pode-se adicionar um acoplador de sílica adicional à composição de borracha, caso seja desejado.

[024]Em uma modalidade, onde a dita sílica precipitada é uma sílica precipitada pré-hidrofobada, pode-se adicionar sílica precipitada adicional (sílica precipitada não pré-hidrofobada) à composição de borracha, caso seja desejado.

[025]Em uma modalidade, a composição de borracha é isenta de óleo de processamento de borracha à base de petróleo.

[026]Exemplos representativos de vários elastômeros à base de dieno são, por exemplo, pelo menos um dentre elastômeros de cis 1,4-poliisopreno, cis 1,4-polibutadieno, isopreno/butadieno, estireno/isopreno, estireno/butadieno e estireno/isopreno/butadieno. Exemplos adicionais de elastômeros que podem ser usados incluem borracha de 3,4-poliisopreno, borracha carboxilada, elastômeros acoplados a silício e ramificados estrelados acoplados a estanho. Em geral, a borracha ou elastômeros desejados são cis 1,4-polibutadieno, borracha de estireno/butadieno e borracha de cis 1,4-poliisopreno.

[027]Em uma modalidade, pelo menos um desses elastômeros à base de dieno pode ser um elastômero de estireno/butadieno funcionalizado ou um elastômero de cis 1,4-polibutadieno funcionalizado contendo pelo menos um grupo funcional reativo a grupos hidroxila (por exemplo, reativos a grupos silanol) contidos na carga de reforço de sílica precipitada para auxiliar a promover um reforço de sílica precipitada da composição de borracha. Esse grupo funcional pode ser composto por ao menos um dentre amina, silóxi, carboxila, grupos hidroxila e grupos tiol, que podem incluir, por exemplo, uma combinação de silóxi e grupos tiol, como sendo grupos funcionais que são reativos a grupos hidroxila (por exemplo, grupos

silanol) contidos em sílica precipitada. Em uma modalidade, o elastômero à base de dieno funcionalizado é pelo menos um dentre uma borracha de estireno/butadieno e borracha de cis 1,4-polibutadieno, desejavelmente, uma borracha de estireno/butadieno.

[028]Em uma modalidade, o dito elastômero à base de dieno funcionalizado é funcionalizado em final de cadeia ou é funcionalizado em cadeia.

[029]Em uma modalidade, pelo menos um dos ditos elastômeros à base de dieno pode ser um elastômero acoplado a estanho, ou acoplado a silício, particularmente, acoplado a estanho (por exemplo, elastômero de estireno/butadieno). Esse elastômero acoplado pode, por exemplo, ser usado para promover um aperfeiçoamento benéfico (redução) no desgaste da banda de rodagem de pneus e uma redução benéfica na resistência de rolagem de pneus quando usados em composições de borracha de banda de rodagem de pneus. Esse elastômero de estireno/butadieno acoplado a estanho pode ser preparado, por exemplo, acoplando-se o elastômero a um agente de acoplamento a estanho em ou próximo à extremidade da polimerização usada na sintetização do elastômero. No processo de acoplamento, as extremidades de cadeia polimérica viva reagem com o agente de acoplamento a estanho, acoplando, assim, o elastômero. Por exemplo, até quatro extremidades de cadeia polimérica viva podem reagir com tetra-haletos de estanho, tal como tetracloreto de estanho, acoplando, assim, as cadeias poliméricas entre si.

[030]A eficiência de acoplamento do agente de acoplamento de estanho depende de muitos fatores, como a quantidade de extremidades de cadeia viva disponíveis para acoplamento e a quantidade e tipo de modificador polar, caso existam, empregados na polimerização. Por exemplo, os agentes de acoplamento de estanho geralmente não são tão eficazes na presença de modificadores polares. No entanto, os modificadores polares como tetrametiletilenodiamina, são

frequentemente usados para aumentar a temperatura de transição vítrea da borracha para propriedades aperfeiçoadas, tais como características de tração aperfeiçoadas em compostos de banda de rodagem de pneu. As reações de acoplamento que são realizadas na presença de modificadores polares tipicamente têm uma eficiência de acoplamento de cerca de 50 a 60 por cento em processos em lote.

[031]Em casos onde o elastômero acoplado a estanho será usado em composições de borracha que são primariamente carregadas com reforço de negro de fumo, o agente de acoplamento para preparar o elastômero pode tipicamente ser um haleto de estanho. O haleto de estanho normalmente será um tetra-haleto de estanho, como tetracloreto de estanho, tetrabrometo de estanho, tetrafluoreto de estanho ou tetraiodeto de estanho. No entanto, tri-haletos de estanho de monoalquila também podem ser opcionalmente usados. Os polímeros acoplados a tri-haletos de estanho de monoalquila têm um máximo de três braços. Ou seja, naturalmente, em contrapartida aos elastômeros acoplados a tetra-haletos de estanho que tenham um máximo de quatro braços. Para induzir um nível maior de ramificação, os tetra-haletos de estanho são normalmente preferenciais. O tetracloreto de estanho é geralmente o mais preferencial.

[032]Em casos onde o elastômero acoplado pode ser usado em compostos que sejam carregados com altos níveis de sílica, o agente de acoplamento para preparar o elastômero pode, caso seja desejado, ser um haleto de silício. Os agentes de acoplamento de silício que podem ser usados normalmente serão tetra-haletos de silício, como tetracloreto de silício, tetrabrometo de silício, tetrafluoreto de silício ou tetraiodeto de silício. No entanto, tri-haletos de silício de monoalquila também podem ser opcionalmente usados. Os elastômeros acoplados a tri-haletos de silício têm um máximo de três braços. Ou seja, naturalmente, em contrapartida aos elastômeros acoplados a tetra-haletos de silício durante sua fabricação que

tenham um máximo de quatro braços. Para induzir um nível maior de ramificação, caso seja desejado, do elastômero durante sua fabricação, teta-haletos de silício são normalmente preferenciais. Em geral, tetracloreto de silício é geralmente o mais desejável dos agentes de acoplamento de silício para esse propósito.

[033]Essas sílicas precipitadas podem, por exemplo, ser caracterizadas por terem uma área superficial de BET, conforme medido usando gás nitrogênio, na faixa, por exemplo, de cerca de 40 a cerca de 600, e, mais usualmente, em uma faixa de cerca de 50 a cerca de 300 metros quadrados por grama. O método de BET para medir área superficial pode ser descrito, por exemplo, em Journal of the American Chemical Society, Volume 60, bem como ASTM D3037.

[034]Essas sílicas precipitadas também podem, por exemplo, ser caracterizadas por terem um valor de absorção de dibutilftalato (DBP), por exemplo, em uma faixa de cerca de 100 a cerca de 400, e, mais usualmente, cerca de 150 a cerca de 300 cc/100g.

[035]Várias sílicas precipitadas comercialmente disponíveis podem ser usadas, como, somente a título de exemplo no presente documento, e sem limitação, sílicas junto a PPG Industries sob a marca registrada Hi-Sil com designações 210, 243, etc., sílicas junto a Solvay com, por exemplo, designações de Z1165MP e Z165GR, sílicas junto a Evonik with, por exemplo, designações VN2 e VN3 e sílicas precipitadas quimicamente tratadas, como, por exemplo, Agilon™ 400 junto a PPG Industries.

[036]Exemplos representativos de negros de fumo de reforço de borracha são, por exemplo, e sem caráter limitativo, aqueles com designações ASTM de N110, N121, N220, N231, N234, N242, N293, N299, S315, N326, N330, N332, N339, N343, N347, N351, N358, N375, N539, N550, N582, N630, N642, N650, N683, N754, N762, N765, N774, N787, N907, N908, N990 e N991. Esses negros de fumo de reforço de borracha podem ter absorções de iodo variando, por exemplo, de

9 a 145 g/kg e números de DBP variando de 34 a 150 cc/100 g.

[037]Outras cargas podem ser usadas na composição de borracha vulcanizável incluindo, sem limitação, cargas particuladas compostas por ao menos um dentre argila esfoliada, grafeno, óxidos de metal, nanotubos de carbono, bem como poliuretano com peso molecular ultra alto (UHMWPE) e géis poliméricos particulados, tais como aqueles revelados nas Patentes nºs U.S. 6.242.534; 6.207.757; 6.133.364; 6.372.857; 5.395.891; ou 6.127.488, e carga compósita de amido plastificado, tal como aquela revelada na Patente nº U.S. 5.672.639. Uma ou mais dessas cargas, bem como outras cargas, podem ser usadas em uma quantidade variando, por exemplo, de cerca de 1 a cerca de 20 phr.

[038]Exemplos representativos dos agentes de acoplamento de sílica supramencionados são compostos, por exemplo, por:

(A) polissulfeto de bis(3-trialcóxi sililalquil) contendo uma média em faixa de cerca de 2 a cerca de 4, opcionalmente, uma média de 2 a cerca de 2,6 ou de cerca de 3,4 a cerca de 3,8, conectando átomos de enxofre em sua ponte polissulfídica, ou

(B) um organoalcoximercaptossilano, ou

(C) sua combinação.

[039]Exemplos representativos desse polissulfeto de bis(3-trialcóxi sililalquil) são compostos por polissulfeto de bis(3-trietóxi sililpropil).

[040]Os indivíduos versados na técnica compreenderão prontamente que a composição de borracha vulcanizável seria composta por métodos geralmente conhecidos na técnica de composição de borracha, tal como, por exemplo, misturar vários elastômeros vulcanizáveis por enxofre adicionais com a dita composição de borracha contendo elastômero à base de dieno e vários materiais aditivos comumente usados como, por exemplo, enxofre e curativos doadores de enxofre, auxiliares de cura de vulcanização de enxofre, como ativadores e retardadores e aditivos de processamento, resinas incluindo resinas pegajosas e plastificantes,

cargas, como cargas de reforço de borracha, pigmentos, ácido graxo, óxido de zinco, ceras, antioxidantes e antiozonantes e agentes de peptização. Conforme conhecido pelos indivíduos versados na técnica, dependendo do uso destinado do material vulcanizável por enxofre e vulcanizado por enxofre (borrachas), os aditivos mencionados anteriormente são selecionados e comumente usados em quantidades convencionais. Exemplos representativos de doadores de enxofre incluem enxofre elementar (enxofre livre), um dissulfeto de amina, polissulfeto polimérico e adutos de olefina e enxofre. Em geral, deseja-se que o agente de vulcanização de enxofre seja enxofre elementar. O agente de vulcanização de enxofre pode ser usado em uma quantidade variando, por exemplo, de cerca de 0,5 a 8 phr, com uma faixa de 1,5 a 6 phr sendo geralmente preferencial. Quantidades típicas de resinas pegajosas, caso sejam usadas, podem compreender, por exemplo, cerca de 0,5 a cerca de 10 phr, geralmente, cerca de 1 a cerca de 5 phr. Quantidades típicas de auxiliares de processamento compreendem cerca de 1 a cerca de 50 phr. Óleos de processo de borracha à base de petróleo adicionais, caso sejam desejados, podem ser adicionados em níveis muito baixos durante a mistura da composição de borracha além do óleo de processamento de borracha de algas como a porção principal do óleo de processamento (por exemplo, maior que 50 por cento do óleo de processamento de borracha) ou como o único óleo de processamento de borracha. Os óleos de processamento de borracha à base ou derivados de petróleo adicionais podem incluir, por exemplo, óleos aromáticos, parafínicos, naftênicos e PCA baixo, tais como MEW, TDAE e naftalênicos pesados, embora óleos de PCA baixo possam ser preferenciais. Quantidades típicas de antioxidantes podem compreender, por exemplo, cerca de 1 a cerca de 5 phr. Antioxidantes representativos podem ser e, por exemplo, difenil-p-fenilenodiamina e outros, como, por exemplo, aqueles revelados em The Vanderbilt Rubber Handbook (1978), Páginas 344 a 346. Quantidades típicas de antiozonantes podem compreender, por exemplo, cerca de 1

a 5 phr. Quantidades típicas de ácidos graxos, caso sejam usados, que podem incluir ácido esteárico compreendem cerca de 0,5 a cerca de 3 phr. Quantidades típicas de óxido de zinco podem compreender, por exemplo, cerca de 2 a cerca de 5 phr. Quantidades típicas de ceras compreendem cerca de 1 a cerca de 5 phr. Geralmente, utilizam-se ceras microcristalinas. Quantidades típicas de peptizantes, quando usados, podem ser usados em quantidades, por exemplo, de cerca de 0,1 a cerca de 1 phr. Peptizantes típicos podem ser, por exemplo, pentaclorotiofenol e dissulfeto de dibenzamidodifenila.

[041]Aceleradores de vulcanização de enxofre são usados para controlar o tempo e/ou a temperatura exigidos para vulcanização e aperfeiçoar as propriedades do vulcanizado. Em uma modalidade, um sistema de acelerador único pode ser usado, isto é, acelerador primário. Os aceleradores primários podem ser usados em quantidades totais variando, por exemplo, de cerca de 0,5 a cerca de 4, algumas vezes, desejavelmente cerca de 0,8 a cerca de 1,5, phr. Em outra modalidade, combinações de um acelerador primário e um acelerador secundário podem ser usadas com o acelerador secundário usado em quantidades menores, como, por exemplo, de cerca de 0,05 a cerca de 3 phr, a fim de ativar e aperfeiçoar as propriedades do vulcanizado. Pode-se esperar que combinações desses aceleradores produzam um efeito sinérgico nas propriedades finais e são, de alguma forma, melhores que aqueles produzidos pelo uso do acelerador sozinho. Além disso, aceleradores de ação retardada podem ser usados que não sejam afetados por temperaturas de processamento normais, mas produzem uma cura satisfatória em temperaturas de vulcanização ordinárias. Retardadores de vulcanização também podem ser usados. Tipos adequados de aceleradores que podem ser usados na presente invenção são aminas, dissulfetos, guanidinas, tioureias, tiazolas, tiuramas, sulfenamidas, ditiocarbamatos e xantatos. De modo geralmente desejável, o acelerador primário é uma sulfenamida. Se um segundo acelerador for usado, o

acelerador secundário é, de modo geralmente desejável, uma guanidina como, por exemplo, uma difenilguanidina, um ditiocarbamato ou um composto de tiurama.

[042]A mistura da composição de borracha vulcanizável pode ser realizada por métodos conhecidos por indivíduos versados na técnica de mistura de borracha. Por exemplo, os ingredientes são tipicamente misturados em pelo menos dois estágios, isto é, pelo menos um estágio não produtivo seguido por um estágio de mistura produtivo. Os curativos finais, incluindo agentes de vulcanização por enxofre, são tipicamente misturados no estágio final que é convencionalmente denominado como estágio de mistura “produtiva” no qual uma mistura tipicamente ocorre em uma temperatura, ou temperatura final, menor que as temperaturas de mistura do que os estágios de mistura não produtivos precedentes. Os termos estágios de mistura “não produtivos” e “produtivos” são bem conhecidos na técnica de mistura de borracha. A composição de borracha pode ser submetida a uma etapa de mistura termomecânica. Em geral, a etapa de mistura termomecânica compreende um trabalho mecânico em um misturador ou extrusora por um período de tempo adequado a fim de produzir uma temperatura de borracha entre 140°C e 190°C. A duração apropriada do trabalho termomecânico varia como uma função das condições operacionais e do volume e natureza dos componentes. Por exemplo, o trabalho termomecânico pode ser de 1 a 20 minutos.

[043]A composição de borracha vulcanizável contendo o óleo de soja específico como um óleo de processamento de borracha pode ser incorporada em uma variedade de componentes de borracha de um artigo de manufatura como, por exemplo, um pneu. Por exemplo, o componente de borracha para o pneu é uma banda de rodagem.

[044]O pneu pneumático da presente invenção pode ser um pneu de corrida, pneu de carro de passeio, pneu de aeronave, pneu agrícola, pneu de estaleiro, pneu fora-de-estrada, pneu de caminhão, e similares. De modo geralmente desejável, o

pneu é um pneu de carro de passeio ou de caminhão. O pneu também pode ser um pneu radial ou pneu de lona bias, com um pneu de lona radial sendo geralmente desejado.

[045]A vulcanização do pneu pneumático da presente invenção é geralmente realizada em temperaturas convencionais em uma faixa, por exemplo, de cerca de 140°C a 200°C. Geralmente, deseja-se que a vulcanização seja conduzida em temperaturas variando de cerca de 150°C a 180°C. Qualquer um dos processos de vulcanização usuais pode ser usado, tal como aquecimento em uma prensa ou molde, aquecendo com um vapor superaquecido ou ar quente. Esses pneus podem ser construídos, conformados, moldados e curados por vários métodos que sejam conhecidos e se tornarão prontamente aparentes aos indivíduos versados na técnica.

[046]A seguir, apresentam-se exemplos avaliativos para os propósitos de ilustração e sem limitar a presente invenção. Todas as partes e porcentagens são partes em peso, geralmente partes em peso por 100 partes em peso de borracha (phr) exceto onde indicado em contrário.

EXEMPLO I

[047]Nesse exemplo, o efeito do uso de um óleo de soja específico foi avaliado para uso como um óleo de processamento à base de triglicerídeo para uma composição de borracha conforme comprado a óleo de processamento à base de petróleo e também comparado ao uso de óleo de soja convencional à base de triglicerídeo. Para esse Exemplo, as composições de borracha avaliadas eram uma mistura 70/30 de borracha de estireno/butadieno (S-SBR) e borracha de cis-polibutadieno superior (PBD).

[048]Amostras de borracha comparativas B e D continham o óleo de soja convencional supramencionado.

[049]Amostras de borracha experimentais A e C continham o óleo de soja

específico.

[050]As amostras de borracha foram preparadas misturando-se os elastômeros com cargas de reforço compostas por negro de fumo de reforço de borracha e sílica precipitada junto a um agente de acoplamento de sílica para a sílica precipitada.

[051]Para essa preparação, ingredientes, além de enxofre e curativos aceleradores de enxofre, foram misturados em um primeiro estágio de mistura não produtivo (NP1) em um misturador de borracha interno por cerca de 4 minutos a uma temperatura de cerca de 160°C. A composição de borracha foi subsequentemente misturada e um estágio de mistura produtivo (P) em um misturador de borracha interno com um pacote de cura de enxofre, isto é, enxofre e aceleradores de cura de enxofre, por cerca de 2 minutos a uma temperatura de cerca de 105°C. A composição de borracha é removida de seu misturador interno após a etapa de mistura não produtiva e resfriada até abaixo de 40°C antes do estágio de mistura produtivo final.

[052]As formulações básicas para as amostras de borracha comparativas B e D e amostras de borracha experimentais A e C são apresentadas na Tabela 1 a seguir expressa em partes em peso por 100 partes de borracha (phr), com os valores sendo arredondados, exceto onde indicado em contrário.

[053]As formulações para amostra de borracha comparativa B e amostra de borracha experimental A eram iguais às formulações para amostra de borracha comparativa D e amostra de borracha experimental C, respectivamente, exceto para seus pacotes de cura nos quais um nível ligeiramente superior de curativos (nível ligeiramente superior de enxofre e aceleradores) foi usado para a amostra de borracha comparativa D e amostra de borracha experimental C. Nessa base, seria esperado que um nível de cura superior com um módulo de armazenamento superior complementar G' seria obtido tanto para amostra de borracha comparativa

curada D como para amostra de borracha experimental C comparados à amostra de borracha comparativa curada B e à amostra de borracha experimental A, respectivamente.

TABELA 1

<u>Estágio de mistura não produtivo (NP1)</u>	<u>Partes em peso (phr)</u>
Borracha de cis 1,4-polibutadieno (PBD) ¹	30
Borracha de estireno/butadieno (S-SBR) ²	70
Negro-de-fumo ³	85
Óleo de soja específico ⁴	30 ou 0
Óleo de soja convencional ⁵	30 ou 0
Óxido de zinco	2
Ácido graxo ⁶	3
Cera (parafínica e cristalina)	22
 <u>Estágio de mistura produtivo (P)</u>	
Enxofre	1,8 e 2
Acelerador(es) de cura de enxofre ⁷	2,8 e 4

[054]¹Borracha de cis-polibutadieno como BUD1207™ junto a Goodyear Tire & Rubber Company tendo uma T_g (temperatura de transição vítrea) de cerca de - 102°C.

[055]²Estireno/butadieno, preparado por polimerização de solução, como Solflex16S42 junto a Goodyear Tire & Rubber Company tendo uma T_g de cerca de - 42°C e teor de estireno ligado de cerca de 16 por cento.

[056]³N330, uma designação ASTM.

[057]⁴Triglicerídeo de óleo de soja, isto é, um óleo de triglicerídeo derivado de vegetal de soja composto por ésteres de ácido graxo saturado e insaturado com sua porção de ácido graxo insaturado composta primariamente por éster de ácido graxo oleico monoinsaturado, como Plenish™ junto a DuPont, composto por cerca de 89 por cento de éster de ácido oleico monoinsaturado, cerca de 8 por cento de éster de ácido linoleico e componente de éster de ácido linolênico de tri-insaturação de cerca de 3 por cento. Os ésteres de ácido graxo são ésteres saturados como, por exemplo ésteres de ácido palmítico e esteárico.

[058]⁵Triglicerídeo de óleo de soja, isto é, um óleo de triglicerídeo derivado de vegetal de soja composto por ésteres de ácido graxo saturado e insaturado com uma porção mínima de seu éster de ácido graxo insaturado sendo éster de ácido graxo oleico monoinsaturado, como óleo de soja junto a Cargill Dressings, composto por cerca de 32 por cento de éster de ácido oleico, cerca de 68 por cento de ésteres de ácido graxo poli-insaturado como, por exemplo, éster de ácido linoleico e éster de ácido linolênico. Os ésteres de ácido graxo saturado são, por exemplo, ésteres de ácido palmítico e esteárico.

[059]⁶Ácido graxo primário composto por ácidos esteárico, palmítico e oleico.

[060]⁷Sulfenamida e aceleradores de cura de enxofre e difenil guanidina.

[061]A Tabela 2 a seguir ilustra o comportamento de cura e várias propriedades físicas de amostras de borracha comparativas B e D (contendo óleo de soja convencional), e amostras de borracha experimentais A e C (contendo óleo de soja específico) com base na formulação básica da Tabela 1. Quando amostras de borracha curada forem examinadas, tais como para dureza e valores de rebote quente, as amostras de borracha foram curadas durante cerca de 14 minutos em uma temperatura de cerca de 160°C.

TABELA 2

<u> Materiais</u>	Partes (phr)			
	Exp. A	Comp. B	Exp. C	Comp.D
Borracha de polibutadieno	30	30	30	30
Borracha de estireno/butadieno	70	70	70	70
Negro de fumo	85	85	85	85
Óleo de soja específico	30	0	30	0
Óleo de soja convencional	0	30	0	30
Enxofre	1,8	1,8	2	2
Aceleradores de cura de enxofre	2,8	2,8	3	3
<u>Processamento de borracha não curada</u>				
Módulo de	178	177	174	174

armazenamento (G'), 0,83
HZ, 100°C, 15% tensão
(MPa)

Dados de cura

Torque mínimo, dNm	1,6	1,6	1,6	1,6
Torque máximo, dNm	9,8	9	10,3	9,7
Torque delta, dNm	8,2	7,5	8,7	8,1
T90, minutos	6,5	6,4	6,1	5,8

Propriedade dinâmica RPA, borracha curada, 100°C, 11 HZ, 15% de tensão

Módulo de armazenamento (G'), kPa	1424	1297	1494	1380
Delta tan, 15% de tensão	0,14	0,16	0,14	0,15

Propriedades de tensão, temperatura ambiente

Módulo, 100%, kPa	3,2	2,7	3,5	2,9
Módulo, 300%, kPa	12,7	10,6	13,9	11,9
Resistência à tração, Mpa	15,9	16	15	15,6
Alongamento em ruptura, (%)	373	443	326	391

[062]Conforme observado na Tabela 2, os resultados mostram o benefício de uso do óleo de soja específico em amostras de borracha experimentais A e C, quando usadas ao invés do óleo de soja convencional em amostras de borracha comparativas B e D.

[063]Observa-se que os valores de módulo de armazenamento (G') de 1424 e 1494 kPa, respectivamente, para amostras de borracha experimentais curadas A e C, respectivamente, contendo óleo de soja específico, são superiores aos valores de módulo de armazenamento (G') de 1297 e 1380 kPa, respectivamente, para amostras de borracha comparativas curadas B e D, respectivamente, contendo o óleo de soja convencional.

[064]Considera-se que os valores de módulo de armazenamento superiores (G') para as amostras de borracha experimental A e C sejam uma indicação beneficemente melhor de desempenho de manipulação de pneus para pneus tendo bandas de rodagem dessas composições de borracha contendo o óleo de soja

específico.

[065]Pode-se observar, também, na Tabela 2 que os valores de delta tan de 0,14 para amostras de borracha experimentais curadas A e C, contendo o óleo de soja específico, são benéficamente inferiores aos valores de delta tan de 0,16 e 0,15, respectivamente, para amostras de borracha comparativas curadas B e D, respectivamente, contendo o óleo de soja convencional.

[066]Considera-se que os valores de delta tan inferiores sejam uma indicação de propriedades de histerese inferiores das amostras de borracha experimentais A e C que, sucessivamente, consiste em uma indicação de geração de calor interno benéficamente inferior da composição de borracha para um componente de pneu (por exemplo, banda de rodagem de pneu) bem como resistência de rolamento inferior benéficamente previsível para um pneu com banda de rodagem dessa composição de borracha.

[067]Portanto, conclui-se que essa avaliação tenha demonstrado com sucesso uma constatação benéfica e significativa de uso de óleo de soja específico com seu teor de insaturação significativamente menor (teor de componente de éster de ácido oleico monoinsaturado significativamente maior) ao invés de óleo de soja mais convencional com seu teor de insaturação significativamente maior (teor de ácido linoleico e componente linolênico significativamente maior).

[068]Muito embora determinadas modalidades representativas e detalhes tenham sido mostrados para o propósito de ilustrar a presente invenção, tornar-se-á aparente aos indivíduos versados na técnica que várias alterações e modificações podem ser feitas sem divergir do escopo da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de borracha, **CARACTERIZADA** por ser composta por, com base em partes em peso por 100 partes em peso de elastômero (phr):

(A) pelo menos um elastômero à base de dieno conjugado,

(B) de 5 a 60 phr de óleo de soja específico à base de éster de triglicerídeo composto por ésteres de ácido graxo saturados e insaturados, onde seus ésteres de ácido graxo insaturados são compostos por uma combinação de éster de ácido oleico monoinsaturado, ácido linoleico bi-insaturado e ésteres de ácido linolênico tri-insaturados, em que o dito éster de ácido oleico compreende pelo menos 65 por cento em peso dos ditos ésteres de ácido graxo,

(C) de 30 a 140 phr de carga de reforço composta por:

(1) negro de fumo de reforço de borracha, ou

(2) sílica precipitada, ou

(3) combinação de negro de fumo de reforço de borracha e sílica precipitada junto ao agente de acoplamento de sílica para a dita sílica precipitada tendo uma fração reativa com grupos hidroxila na dita sílica precipitada e outra fração diferente interativa com o dito pelo menos um elastômero à base de dieno.

2. Composição de borracha, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que os ésteres de ácido graxo insaturado do dito óleo de soja específico são compostos por 75 a 95 por cento de componente de éster de ácido oleico monoinsaturado e contém pelo menos 1 por cento de éster de ácido linolênico.

3. Composição de borracha, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a dita sílica precipitada é uma sílica precipitada hidrofobada pela reação in situ dentro da composição de borracha com o dito agente de acoplamento de sílica.

4. Composição de borracha, de acordo com a reivindicação 1,

CARACTERIZADA pelo fato de que a dita sílica precipitada é uma sílica precipitada pré-hidrofobada por uma reação de sílica precipitada com o dito agente de acoplamento de sílica para formar um compósito do mesmo antes da sua adição à composição de borracha.

5. Composição de borracha, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a dita sílica precipitada é uma sílica precipitada pré-hidrofobada e pelo menos um dentre o dito acoplador de sílica adicional e a sílica precipitada é adicionado à composição de borracha.

6. Composição de borracha, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que pelo menos um dos ditos elastômeros à base de dieno é um elastômero de estireno/butadieno funcionalizado ou um elastômero de cis 1,4-polibutadieno funcionalizado contendo pelo menos um grupo funcional reativo com grupos hidroxila contidos na carga de reforço de sílica precipitada, em que o dito grupo funcional é composto por pelo menos um dentre amina, silóxi, carboxila, grupos hidroxila, e grupos tiol.

7. Composição de borracha, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que pelo menos um dos ditos elastômeros à base de dieno é um elastômero acoplado a estanho ou silício.

8. Composição de borracha, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a carga de reforço é composta por uma combinação de negro de fumo de reforço de borracha e sílica precipitada.

9. Composição de borracha, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a dita composição de borracha contém sílica precipitada junto ao agente de acoplamento de sílica composto por:

(A) polissulfeto de bis(3-trialcóxi sililalquila) contendo uma média na faixa de 2 a 4 átomos de enxofre de ligação em sua ponte polissulfídica

(B) um organoalcoximercaptossilano, ou

(C) sua combinação.

10. Pneu possuindo uma banda de rodagem, **CARACTERIZADO** pelo fato de ser composto pela composição de borracha conforme definida na reivindicação 1.