



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

(21) PI 1106272-0 A2



(22) Data de Depósito: 23/09/2011

(43) Data da Publicação: 05/05/2015
(RPI 2313)

(54) Título: PNEU PNEUMÁTICO COM BANDA RODAGEM

(51) Int.Cl.: B29D30/06; B29K9/00; B29K81/00; B29K103/04

(30) Prioridade Unionista: 30/09/2010 US 12/894.295

(73) Titular(es): The Goodyear Tire & Rubber Company

(72) Inventor(es): Nicola Costantini

(57) Resumo: "PNEU PNEUMÁTICO COM BANDA DE RODAGEM"

A presente invenção se refere a um pneu pneumático que compreende uma banda de rodagem em contato com o solo, sendo que a banda de rodagem compreende uma composição de borracha que, por sua vez, compreende pelo menos uma borracha com base em dieno adicional; sílica; um doador de enxofre; um acelerador de sulfenamida; e um ditiofosfato da fórmula em que Q é Zn ou S divalente, e R³ pode ser idêntico ou diferente, e R³ é hidrogênio ou um grupo hidrocarboneto monovalente de 1 a 18 átomos de carbono; em que o teor de zinco da composição de borracha é menor do que 0,5 parte, em peso, por 100 partes, em peso, de elastômero (phr) como metal de Zn

"PNEU PNEUMÁTICO COM BANDA DE RODAGEM"

Fundamentos da Invenção

Os compostos de borracha usados em pneus pneumáticos utilizam, convencionalmente, um sistema de cura com base em enxofre que incorpora vários curativos, tais como enxofre elementar ou doadores de enxofre, aceleradores, ácido esteárico e óxido de zinco. Recentemente, tornou-se desejável reduzir a quantidade de zinco na borracha de pneu. Portanto, seria desejável ter um composto de borracha e pneu pneumático curado usando um sistema de cura com o potencial para um teor reduzido de zinco na composição de borracha.

Sumário da Invenção

A presente invenção se refere a um pneu pneumático que compreende uma banda de rodagem em contato com o solo, sendo que a banda de rodagem compreende uma composição de borracha que, por sua vez, compreende

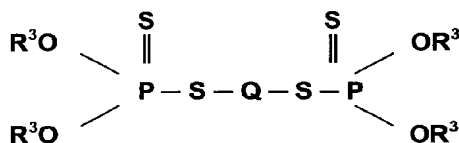
pelo menos uma borracha com base em dieno adicional;

sílica;

um doador de enxofre;

um acelerador de sulfenamida; e

um ditiofosfato da fórmula



em que Q é Zn ou S divalente, e R³ pode ser idêntico ou diferente, e R³ é hidrogênio ou um grupo hidrocarboneto monovalente de 1 a 18 átomos de carbono;

em que o teor de zinco da composição de borracha é menor do que 0,5 parte, em peso, por 100 partes, em peso, de elastômero (phr) como metal de Zn.

Descrição Detalhada da Invenção

É divulgado um pneu pneumático que compreende uma banda de rodagem em contato com o solo, sendo que a banda de rodagem compreende uma composição de borracha que, por sua vez, compreende

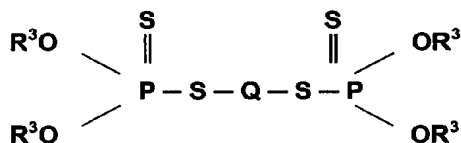
pelo menos uma borracha com base em dieno adicional;

sílica;

um doador de enxofre;

um acelerador de sulfenamida; e

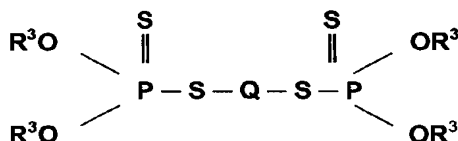
um ditiofosfato da fórmula



em que Q é Zn ou S divalente, e R³ pode ser idêntico ou diferente, e R³ é hidrogênio ou um grupo hidrocarboneto monovalente de 1 a 18 átomos de carbono;

em que o teor de zinco da composição de borracha é menor do que 0,5 parte em peso, por 100 partes, em peso, de elastômero (phr) como metal de Zn.

5 A composição de borracha inclui um ditiofosfato da fórmula



em que Q é Zn ou S divalente, e R³ pode ser idêntico ou diferente, e R³ é hidrogênio ou um grupo hidrocarboneto monovalente de 1 a 18 átomos de carbono. R³ pode ser alquila ou cicloalquila substituído ou não substituído de cadeia reta ou ramificada.

Em uma modalidade, Q é zinco divalente, e o ditiofosfato é um ditiofosfato de zinco.

10 Em uma modalidade, o ditiofosfato é dibutilfosforoditioato de zinco.

Em uma modalidade, Q é enxofre e o ditiofosfato é um polissulfeto de ditiofosforila.

Em uma modalidade, a composição de borracha compreende de 1 a 10 phr de um ditiofosfato. Em uma modalidade, a composição de borracha compreende de 2 a 5 phr de um ditiofosfato.

15 Zinco é adicionado à composição de borracha na forma de óxido de zinco ou outros sais de zinco, um 2-etil-hexanoato de zinco e semelhantes. O teor de zinco da composição de borracha é relativamente baixo, de modo a promover uma resistência à abrasão aperfeiçoada da composição de borracha. A composição de borracha tem um teor de zinco menor do que 0,5 phr como metal de zinco. Em uma modalidade, a composição de borracha tem

20 um teor de zinco menor do que 0,2 phr como metal de zinco. Em uma modalidade, a composição de borracha tem um teor de zinco menor do que 0,1 phr como metal de zinco.

A composição de borracha inclui borrachas ou elastômeros contendo insaturação olefínica. Pretende-se que as frases “borracha ou elastômero contendo insaturação olefínica” ou “elastômero com base em dieno” incluam tanto borracha natural quanto suas várias

25 formas brutas ou recuperadas, assim como várias borrachas sintéticas. Na descrição desta invenção, os termos “borracha” e “elastômero” podem ser permutavelmente usados, a menos que de outro modo indicado. Os termos “composição de borracha”, “borracha composta”

e “composto de borracha” são permutavelmente usados com a finalidade de se referir à borracha que foi mesclada ou misturada com vários ingredientes e materiais, e tais termos são bem conhecidos àqueles habilitados na técnica de mistura de borracha ou composição de borracha.

- 5 A composição de borracha inclui, opcionalmente, pelo menos uma borracha com base em dieno adicional. Os polímeros sintéticos representativos são os produtos de homopolimerização de butadieno e seus homólogos e derivados, por exemplo, metilbutadieno, dimetilbutadieno e pentadieno, assim como os copolímeros, tais como aqueles formados a partir de butadieno ou seus homólogos ou derivados com outros monômeros insaturados.
- 10 Dentre os últimos estão os acetilenos, por exemplo, vinil acetileno; olefinas, por exemplo, isobutileno, que se copolimeriza com isopreno para formar borracha de butila; compostos de vinila, por exemplo, ácido acrílico, acrilonitrila (que se polimeriza com butadieno para formar NBR), ácido metacrílico e estireno, sendo que o último composto polimeriza com butadieno para formar SBR, assim como ésteres vinílicos e vários aldeídos insaturados, cetonas e éteres,
- 15 por exemplo, acroleína, isopropenil metil cetona e éter vinil etílico. Exemplos específicos de borrachas sintéticas incluem neopreno (policloropreno), polibutadieno (incluindo cis-1,4-polibutadieno), poli-isopreno (incluindo cis-1,4-poli-isopreno), borracha de butila, borracha de halobutila, tal como borracha de clorobutila ou borracha de bromobutila, borracha de estireno/isopreno/butadieno, copolímeros de 1,3-butadieno ou isopreno com monômeros,
- 20 tais como estireno, acrilonitrila e metacrilato de metila, assim como terpolímeros de etileno/propileno, também conhecidos como monômeros de etileno/propileno/dieno (EPDM), e, em particular, terpolímeros de etileno/propileno/diciclopentadieno. Exemplos adicionais de borrachas que podem ser usadas incluem polímeros polimerizados em solução funcionalizados com terminação alcóxi-silila (SBR, PBR, IBR e SIBR), polímeros ramificados em estrela ligados em silício e ligados em estanho. As borrachas ou elastômeros preferidos consistem de borrachas naturais, poli-isopreno sintético, polibutadieno e SBR.
- 25 Em um aspecto, a borracha consiste, preferivelmente, de pelo menos duas borrachas com base em dieno. Por exemplo, uma combinação de duas ou mais borrachas é preferida, tais como borracha de cis 1,4-poli-isopreno (natural ou sintética, embora a natural seja preferida), borracha de 3,4-poli-isopreno, borracha de estireno/isopreno/butadieno, borrachas de estireno/butadieno derivadas da polimerização em emulsão e solução, borrachas de cis 1,4-polibutadieno e copolímeros de butadieno/acrilonitrila preparados através da polimerização em emulsão.

- 30 Em uma modalidade, a borracha de cis 1,4-poli-isopreno (natural ou sintética, embora a natural seja preferida), borracha de 3,4-poli-isopreno, borracha de estireno/isopreno/butadieno, borrachas de estireno/butadieno derivadas da polimerização em emulsão e solução, borrachas de cis 1,4-polibutadieno e copolímeros de butadieno/acrilonitrila preparados através da polimerização em emulsão.
- 35 Em uma modalidade, uma borracha de poli-isopreno sintético ou natural pode ser usada.

Em uma modalidade, a borracha de cis 1,4-polibutadieno (BR) pode ser usada. Tal BR pode ser preparada, por exemplo, através da polimerização em solução orgânica de 1,3-

butadieno. A BR pode ser convenientemente caracterizada, por exemplo, pelo fato de ter pelo menos um teor de 90 por cento de cis 1,4-.

As borrachas de cis 1,4-poli-isopreno e cis 1,4-poli-isopreno natural são bem conhecidas àqueles habilitados na técnica de borrachas.

5 Em uma modalidade, a borracha de cis 1,4-polibutadieno (BR) pode ser usada. Tal BR pode ser preparada, por exemplo, através da polimerização em solução orgânica de 1,3-butadieno. A BR pode ser convenientemente caracterizada, por exemplo, pelo fato de ter pelo menos um teor de 90 por cento de cis 1,4-.

10 As borrachas de cis 1,4-poli-isopreno e cis 1,4-poli-isopreno natural são bem conhecidas àqueles habilitados na técnica de borrachas.

 Em uma modalidade, a borracha de cis 1,4-polibutadieno (BR) é usada. As borrachas de polibutadieno adequadas podem ser preparadas, por exemplo, através da polimerização em solução orgânica de 1,3-butadieno. Convenientemente, a BR pode ser caracterizada, por exemplo, pelo fato de ter pelo menos um teor de 90 por cento de cis 1,4- e uma
15 temperatura de transição vítrea T_g em uma faixa de -95 a -105 °C. As borrachas de polibutadieno adequadas são comercialmente disponíveis, tal como Budene[®] 1207 da Goodyear e semelhantes.

 Em uma modalidade, a composição de borracha inclui uma borracha de estireno-butadieno. A borracha de estireno-butadieno adequada inclui borrachas de estireno/
20 no-butadieno derivadas da polimerização em emulsão e/ou solução.

 Em um aspecto desta invenção, uma borracha de estireno/butadieno derivada da polimerização em emulsão (E-SBR) pode ser usada tendo um teor de estireno relativamente convencional de cerca de 20 a cerca de 28 por cento de estireno ligado ou, para algumas aplicações, uma E-SBR tendo um teor de estireno ligado médio a relativamente alto, isto é,
25 um teor de estireno ligado de cerca de 30 a cerca de 45 por cento.

 A E-SBR preparada através da polimerização em emulsão significa que estireno e 1,3-butadieno são copolimerizados como uma emulsão aquosa. Os mesmos são bem conhecidos àqueles habilitados na técnica. O teor de estireno ligado pode variar, por exemplo, de cerca de 5 a cerca de 50 por cento. Em um aspecto, a E-SBR também pode conter acrilonitrila para formar uma borracha de terpolímero, como a E-SBAR, em quantidades, por
30 exemplo, de cerca de 2 a cerca de 30 por cento, em peso, de acrilonitrila ligado no terpolímero.

 As borrachas de copolímero de estireno/butadieno/acrilonitrila preparadas através da polimerização em emulsão contendo cerca de 2 a cerca de 40 por cento, em peso, de acrilonitrila ligado no copolímero, também são consideradas como borrachas com base em
35 dieno para o uso nesta invenção.

 A SBR preparada através da polimerização em solução (S-SBR), tipicamente, tem

um teor de estireno ligado em uma faixa de cerca de 5 a cerca de 50, preferivelmente, cerca de 9 a cerca de 36 por cento. Convenientemente, a S-SBR pode ser preparada, por exemplo, através da catalisação de organolítio na presença de um solvente de hidrocarboneto orgânico.

5 Em uma modalidade, uma borracha de estireno/butadieno derivada da polimerização em emulsão (E-SBR) pode ser usada tendo um teor de estireno relativamente convencional maior do que 36 por cento de estireno ligado. A E-SBR preparada através da polimerização em emulsão significa que estireno e 1,3-butadieno são copolimerizados como uma emulsão aquosa. Os mesmos são bem conhecidos àqueles habilitados na técnica.

10 Em uma modalidade, uma borracha de estireno-butadieno preparada através da polimerização em solução (S-SBR) tendo um teor de estireno ligado maior do que 36 por cento pode ser usada. As borrachas de estireno-butadieno polimerizadas em solução adequadas podem ser preparadas, por exemplo, através da catálise de organolítio na presença de um solvente de hidrocarboneto orgânico. As polimerizações utilizadas na fabricação de polímeros emborrachados são, tipicamente, iniciadas adicionando-se um iniciador organolítio a um meio de polimerização orgânica que contém os monômeros. Tais polimerizações são, tipicamente, realizadas utilizando técnicas de polimerização contínua. Em tais polimerizações contínuas, monômeros e iniciador são continuamente adicionados ao meio de polimerização orgânica com o polímero emborrachado sintetizado sendo continuamente extraído. Tais polimerizações contínuas são, tipicamente, conduzidas em um sistema de múltiplos reatores. Os métodos de polimerização adequados são conhecidos na técnica, por exemplo, conforme divulgado nas Patentes U.S. Nºs 4.843.120, 5.137.998, 5.047.483, 5.272.220, 5.239.009, 5.061.765, 5.405.927, 5.654.384, 5.620.939, 5.627.237, 5.677.402, 6.103.842 e 6.559.240.

15 As borrachas de estireno-butadieno polimerizadas em solução adequadas podem ser ligadas em estanho ou silício, conforme é conhecido na técnica. Em uma modalidade, SSBR adequada pode ser pelo menos parcialmente ligada em silício.

20 A borracha de estireno-butadieno polimerizada em solução adequada pode ser funcionalizada com um ou mais grupos funcionais, incluindo grupos metóxi-silila e semelhantes.

25 Uma referência à temperatura de transição vítrea, ou Tg, de um elastômero ou composição elastomérica, onde referida neste relatório, representa a(s) temperatura(s) de transição vítrea do respectivo elastômero ou composição elastomérica em seu estado não curado ou, possivelmente, em um estado curado em um caso de uma composição elastomérica. Uma Tg pode ser adequadamente determinada como um valor médio de pico através de um calorímetro de varredura diferencial (DSC) em uma taxa de temperatura crescente de 10 °C por minuto.

30 O termo “phr”, conforme usado neste relatório, e de acordo com a prática convencional, se refere às “partes, em peso, de um respectivo material por 100 partes, em peso, de

borracha ou elastômero”.

A composição de borracha também pode incluir até 70 phr de óleo de processamento. O óleo de processamento pode estar incluído na composição de borracha como uma extensão do óleo tipicamente usado em elastômeros estendidos. O óleo de processamento também pode estar incluído na composição de borracha através da adição direta do óleo durante a composição de borracha. O óleo de processamento usado pode incluir tanto a extensão do óleo presente nos elastômeros, quanto o óleo de processo adicionado durante a composição. Os óleos de processo adequados incluem vários óleos conhecidos na técnica, que incluem óleos aromáticos, parafínicos, naftênicos, vegetais e óleos com PCA baixo, tais como MES, TDAE, SRAE e óleos naftênicos pesados. Os óleos com PCA baixo adequados incluem aqueles tendo um teor aromático policíclico menor do que 3 por cento, em peso, conforme determinado pelo método IP346. Os procedimentos para o método IP346 podem ser encontrados em Standard Methods for Analysis & Testing of Petroleum and Related Products e British Standard 2000 Parts, 2003, 62ª edição, publicados pelo Institute of Petroleum, Reino Unido.

A composição de borracha pode incluir de cerca de 50 a cerca de 150 phr de sílica. Em uma outra modalidade, pode-se utilizar de 60 a 120 phr de sílica.

Os pigmentos silicosos comumente utilizados que podem ser usados no composto de borracha incluem pigmentos silicosos pirogênicos e precipitados convencionais (sílica). Em uma modalidade, sílica precipitada é usada. Os pigmentos silicosos convencionais utilizados nesta invenção são sílicas precipitadas, tais como, por exemplo, aquelas obtidas através da acidificação de um silicato solúvel, por exemplo, silicato de sódio.

Tais sílicas convencionais podem ser caracterizadas, por exemplo, pelo fato de terem uma área superficial BET, conforme medido usando gás nitrogênio. Em uma modalidade, a área superficial BET pode estar na faixa de cerca de 40 a cerca de 600 metros quadrados por grama. Em uma outra modalidade, a área superficial BET pode estar em uma faixa de cerca de 80 a cerca de 300 metros quadrados por grama. O método BET para medir a área superficial é descrito no Journal of the American Chemical Society, Volume 60, Página 304 (1930).

A sílica convencional também pode ser caracterizada pelo fato de ter um valor de absorção de ftalato de dibutila (DBP) em uma faixa de cerca de 100 a cerca de 400, alternativamente, cerca de 150 a cerca de 300.

Espera-se que a sílica convencional tenha um tamanho médio de partícula final, por exemplo, na faixa de 0,01 a 0,05 micron, conforme determinado por um microscópio eletrônico, embora as partículas de sílica possam ser ainda menores, ou, possivelmente, maiores em tamanho.

Várias sílicas comercialmente disponíveis podem ser usadas, tais como, por exem-

plo, apenas neste relatório, e sem limitação, sílicas comercialmente disponíveis da PPG Industries sob o nome comercial Hi-Sil com as designações 210, 243, etc; sílicas disponíveis da Rhodia, por exemplo, com as designações Z1165MP e Z165GR, e sílicas disponíveis da Degussa AG, por exemplo, com as designações VN2 e VN3, etc.

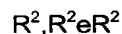
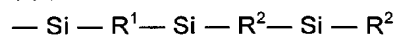
5 Negros de fumo comumente utilizados podem ser usados como um enchedor convencional em uma quantidade que varia de 10 a 150 phr. Em uma outra modalidade, de 20 a 80 phr de negro de fumo podem ser usados. Exemplos representativos de tais negros de fumo incluem N110, N121, N134, N220, N231, N234, N242, N293, N299, N315, 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. Estes negros de fumo têm absorções de iodo que variam de 9 a 145 g/kg e número DBP que varia de 34 a 150 cm³/100 g.

10 Outros enchedores podem ser usados na composição de borracha, incluindo, mas não limitados a, enchedores particulados que incluem polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE), géis poliméricos reticulados e particulados, incluindo, mas não limitados àqueles divulgados nas Patentes U.S. Nºs 6.242.534, 6.207.757, 6.133.364, 6.372.857, 5.395.891 ou 6.127.488, e enchedores compósitos de amido plasticizado, incluindo, mas não limitados àqueles divulgados na Patente U.S. Nº 5.672.639. Outros enchedores podem ser usados em uma quantidade que varia de 1 a 30 phr.

20 Em uma modalidade, a composição de borracha pode conter um composto de organossilício contendo enxofre convencional. Exemplos de compostos de organossilício contendo enxofre adequados apresentam a seguinte fórmula:



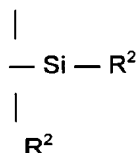
em que Z é selecionado a partir do grupo que consiste de



25 onde R¹ é um grupo alquila de 1 a 4 átomos de carbono, ciclo-hexila ou fenila; R² é alcóxi de 1 a 8 átomos de carbono, ou cicloalcóxi de 5 a 8 átomos de carbono; Alk é um hidrocarboneto divalente de 1 a 18 átomos de carbono e n é um número inteiro de 2 a 8.

Em uma modalidade, os compostos de organossilício contendo enxofre consistem de 3,3'-bis(trimetóxi ou trietóxi sililpropil) polissulfetos. Em uma modalidade, os compostos de organossilício contendo enxofre consistem de 3,3'-bis(trietóxi silil propil) dissulfeto e/ou 3,3'-bis(trietóxi silil propil) tetrassulfeto. Portanto, de acordo com a fórmula I, Z pode ser





5 onde R^2 é um alcóxi de 2 a 4 átomos de carbono, alternativamente, 2 átomos de carbono; alk é um hidrocarboneto divalente de 2 a 4 átomos de carbono, alternativamente, com 3 átomos de carbono; e n é um número inteiro de 2 a 5, alternativamente, 2 ou 4.

Em uma outra modalidade, os compostos de organossilício contendo enxofre adequados incluem os compostos divulgados na Patente U.S. Nº 6.608.125. Em uma modalidade, os compostos de organossilício contendo enxofre incluem 3-(octanoil tio)-1-propil trietóxi silano, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{C}(=\text{O})-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$, que se encontra comercialmente disponível como NXT™ da Momentive Performance Materials.

Em uma outra modalidade, os compostos de organossilício contendo enxofre adequados incluem aqueles divulgados na Publicação de Patente U.S. Nº 2003/0130535. Em uma modalidade, o composto de organossilício contendo enxofre é Si-363 da Degussa.

A quantidade do composto de organossilício contendo enxofre em uma composição de borracha variará dependendo do nível de outros aditivos que são usados. De modo geral, a quantidade do composto variará de 0,5 a 20 phr. Em uma modalidade, a quantidade variará de 1 a 10 phr.

Será facilmente entendido por aqueles habilitados na técnica que a composição de borracha seria composta por métodos geralmente conhecidos na técnica de composição de borracha, tal como mistura de várias borrachas constituintes vulcanizáveis com enxofre com vários materiais aditivos comumente usados, tais como, por exemplo, doadores de enxofre, auxiliares de cura, tais como ativadores e retardadores e aditivos de processamento, tais como óleos, resinas que incluem resinas acentuadoras de viscosidade e plasticizadores, enchedores, pigmentos, ácido graxo, óxido de zinco, ceras, antioxidantes e antiozonantes e agentes de peptização. Conforme conhecido àqueles habilitados na técnica, dependendo do uso intencionado do material vulcanizável com enxofre e vulcanizado com enxofre (borrachas), os aditivos mencionados acima 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 enxofre-olefina. Em uma modalidade, o agente de vulcanização com enxofre consiste de enxofre elementar. O agente de vulcanização com enxofre pode ser usado em uma quantidade que varia de 0,5 a 8 phr, alternativamente, com uma faixa de 1,5 a 6 phr. As quantidades típicas de resinas acentuadoras de viscosidade, se usadas, compreendem de cerca de 0,5 a cerca de 10 phr, usualmente, de cerca de 1 a cerca de 5 phr. As quantidades típicas de auxiliares de processamento compreendem de cerca de 1 a cerca de 50 phr. As quantidades típicas

de antioxidantes compreendem de cerca de 1 a cerca de 5 phr. Os antioxidantes representativos podem ser, por exemplo, difenil-p-fenileno diamina, entre outros, tais como, por exemplo, aqueles divulgados em The Vanderbilt Rubber Handbook (1978), Páginas 344 a 346. As quantidades típicas de antiozonantes compreendem de cerca de 1 a 5 phr. As quantidades típicas de ácidos graxos, se usados, que podem incluir ácido esteárico, compreendem de cerca de 0,5 a cerca de 3 phr. As quantidades típicas de ceras compreendem de cerca de 1 a cerca de 5 phr. Frequentemente, ceras microcristalinas são usadas. As quantidades típicas de peptizadores compreendem de cerca de 0,1 a cerca de 1 phr. Os peptizadores típicos podem ser, por exemplo, pentaclorotiofenol e dissulfeto de dibenzamidodifenila.

Os aceleradores são usados para controlar o tempo e/ou temperatura exigidos para a vulcanização e aperfeiçoar as propriedades do vulcanizado. Em uma modalidade, um sistema acelerador único pode ser usado, isto é, um acelerador primário. O(s) acelerador(es) primário(s) pode(m) ser usado(s) em quantidades totais que variam de cerca de 0,5 a cerca de 4, alternativamente, cerca de 0,8 a cerca de 1,5 phr. Em uma outra modalidade, combinações de um acelerador primário e secundário podem ser usadas com o acelerador secundário, sendo que o acelerador secundário é usado em quantidades menores, tais como de cerca de 0,05 a cerca de 3 phr, de modo a ativar e aperfeiçoar as propriedades do vulcanizado. Espera-se que as combinações destes aceleradores possam produzir um efeito sinérgico sobre as propriedades finais e sejam, de alguma forma, melhores do que aquelas produzidas através do uso do acelerador sozinho. Além disso, aceleradores de ação retardada podem ser usados, os quais não sejam afetados por temperaturas de processamento normais, porém, produzam uma cura satisfatória em temperaturas de vulcanização habituais. Retardadores de vulcanização também podem ser usados. Os tipos adequados de aceleradores que podem ser usados na presente invenção são aminas, dissulfetos, guanidinas, tioureias, tiazóis, tiuramas, sulfenamidas, ditiocarbamatos e xantatos. Em uma modalidade, o acelerador primário consiste de uma sulfenamida. Se um segundo acelerador for usado, o acelerador secundário pode ser um composto de guanidina, ditiocarbamato ou tiurama. As guanidinas adequadas incluem difenil guanidina e semelhantes. Os tiuramas adequados incluem dissulfeto de tetrametil tiurama, dissulfeto de tetraetil tiurama e dissulfeto de tetrabenzil tiurama.

A mistura da composição de borracha pode ser realizada através de métodos conhecidos àqueles habilitados 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 os agentes de vulcanização com enxofre são, tipicamente, misturados no estágio final, que é, convencionalmente, denominado como estágio de mistura “produtivo”, em que a mistura, tipicamente, ocorre em uma temperatura, ou temperatura final, menor do que à(s) tempera-

tura(s) de mistura em relação ao(s) estágio(s) não produtivo(s) de mistura precedente(s). Os termos estágios de mistura “não produtivos” e “produtivos” são bem conhecidos àqueles habilitados na técnica de mistura de borracha. A composição de borracha pode ser submetida a uma etapa de mistura termomecânica. A etapa de mistura termomecânica compreende, em geral, um trabalho mecânico em um misturador ou extrusora durante um período de tempo adequado, de modo a produzir uma temperatura de borracha entre 140 °C e 190 °C. A duração apropriada do trabalho termomecânico varia como uma função das condições de operação, e o volume e natureza dos componentes. Por exemplo, o trabalho termomecânico pode durar de 1 a 20 minutos.

A composição de borracha pode ser incorporada em uma variedade de componentes de borracha do pneu. Por exemplo, o componente de borracha pode ser uma banda de rodagem (incluindo uma cobertura de banda de rodagem e uma base de banda de rodagem), parede lateral, tira de enchimento, camada anti-fricção, inserto de parede lateral, revestimento de arame ou revestimento interno. Em uma modalidade, o componente é uma banda de rodagem.

O pneu pneumático da presente invenção pode ser um pneu de corrida, pneu de carro de passeio, pneu de aeronave, pneu de máquinas agrícolas, pneu de escavadeira, pneu fora-de-estrada (*off-the-road*), pneu de caminhão e semelhantes. Em uma modalidade, o pneu é um pneu de carro de passeio ou de caminhão. O pneu também podem ser um pneu radial ou diagonal.

Em geral, a vulcanização do pneu pneumático da presente invenção é realizada em temperaturas convencionais que variam de cerca de 100 °C a 200 °C. Em uma modalidade, a vulcanização é conduzida em temperaturas que variam de cerca de 110 °C a 180 °C. Quaisquer processos de vulcanização usuais podem ser usados, tais como aquecimento em uma prensa ou molde, aquecimento com vapor superaquecido ou ar quente. Tais pneus podem ser construídos, conformados, moldados e curados por vários métodos que são conhecidos e serão evidentes àqueles habilitados na técnica.

A invenção é adicionalmente ilustrada através dos seguintes exemplos não limitantes.

Exemplo 1

Neste exemplo, o efeito de usar uma combinação específica de curativos, incluindo um ditiofosfato nas propriedades de amostras de borracha curadas, é ilustrado. Cinco compostos de borracha foram preparados usando um procedimento de mistura de dois estágios. Todas as amostras estão de acordo com a representação básica da Tabela 1, com composições variadas de curativos, conforme mostrado na Tabela 2, com quantidades mostradas em phr. Cada uma das amostras foi avaliada quanto a várias propriedades físicas, conforme mostrado na Tabela 3.

Tabela 1

SBR ¹	103,13
Polibutadieno	25
Óleo TDAE	15
Sílica	90
Silano	7,2

¹ Borracha de estireno-butadieno polimerizada em solução com 39 por cento de estireno ligado, 14,1 por cento de vinila e Tg de -33,2 °C.

Tabela 2

<u>Nº de Amostra</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
Ditiofosfato de zinco ¹	0	0	2,5	4	0
Ditiofosfato de zinco ²	0	0	0	0	4
Guanidina	2,4	1,5	0	0	0
Enxofre	1,9	1,9	2	2	2
Óxido de Zinco	2,5	0,5	0,7	0	0
Sulfenamida	2,1	2,1	0,8	0,8	0,8

5 ¹ dialquil ditiofosfato de zinco, com comprimento de cadeia carbônica longo como ZBOP/S da Rheinchemie

² dibutilfosforoditioato de zinco, como Rhenogran TP-50 da Rheinchemie.

Tabela 3

<u>Nº de Amostra</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
<u>Propriedades físicas (Curada em 14 minutos a 160 °C)</u>					
Alongamento em Ruptura, %	493	553	457	508	481
Tensão verdadeira, Mpa	110	125	112	120	109
Módulo 100 %, Mpa	2,1	1,9	2,5	2,1	2,2
Módulo 300 %, Mpa	11,2	9,7	12,8	10,9	11,3
Resistência à tensão, MPa	18,5	19,1	19,8	19,6	18,8
Shore A Dureza	65	66	69	66	66
Religação 23 °C	30,4	28	29,1	30,3	31,6
Religação 100 °C	61	56,5	61	59,9	59,2
<u>RPA (a 190 °C)</u>					
G' em deformação 1 %	3,1	3,1	3,3	3,4	3,5

G' em deformação 50 %	1,02	0,94	1,01	1,01	1,01
Tanδ em deformação 10 %	0,13	0,119	0,409	0,401	0,401

Abrasão em Tambor Giratório

volume de perda, mm ³	131	117	103	91	92
----------------------------------	-----	-----	-----	----	----

MDR

T-5 a 121 °C	33	32	37	26	25
T-25 a 150 °C	5,8	5,1	6,4	4,6	4,4
T-90 a 150 °C	10,4	9,2	19,7	14	14,5
Torque Mín. a 150 °C	3,9	4,2	4,2	4,3	4,3
Torque Máx. a 150 °C	20,1	20	24,4	23,1	23,3
Torque Delta	16,3	15,8	20,2	18,8	19

Estouro Goodrich

Tempo, min	16	15,4	60	60	60
Elevação de Temperatura, C	48,5	50,5	43	44	48

Exemplo 2

Neste exemplo, o efeito de usar uma combinação específica de curativos, incluindo um ditiofosfato nas propriedades de amostras de borracha curadas, usando vários tipos de SBR, é ilustrado. Seis compostos de borracha foram preparados usando um procedimento de mistura de dois estágios. Todas as amostras estão de acordo com a representação básica da Tabela 4, com composições variadas de curativos, conforme mostrado na Tabela 5, com quantidades mostradas em phr. Cada uma das amostras foi avaliada quanto a várias propriedades físicas, conforme mostrado na Tabela 6.

10

Tabela 4

<u>Nº de Amostra</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>
SBR ¹	103,13	103,13	0	0	0	0
SBR ²	0	0	103,13	103,13	0	0
SBR ³	0	0	0	0	103,13	103,13
Polibutadieno	25	25	25	25	25	25
Óleo TDAE	15	15	15	15	15	15
Sílica	90	90	90	90	90	90
Silano	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2

¹ Borracha de estireno-butadieno polimerizada em solução com 39 por cento de estireno ligado, 14,1 por cento de vinila e Tg de -33,2 °C.

² Borracha de estireno-butadieno polimerizada em emulsão com 40 por cento de estireno ligado e Tg de -36 °C.

5 ³ Borracha de estireno-butadieno polimerizada em solução com 25 por cento de estireno ligado, 50 por cento de vinila.

Tabela 5

Óxido de Zinco	2,1	1	2,5	1	2,5	1
Ditiofosfato ¹	0	2,2	0	2,2	0	2,2
Sulfenamida	2,1	0,8	2,1	0,8	2,1	0,8
Guanidina	2,4	0	2,4	0	2,1	0
Enxofre	2	2	2	2	2	2

¹ Polissulfeto de ditiofosforila, como SDT/S da Rheinchemie

Tabela 6

<u>Nº de Amostra</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>
<u>Propriedades físicas (Curada em 14 minutos a 160 °C)</u>						
Alongamento em Ruptura, %	467	524	514	594	417	394
Tensão Verdadeira, MPa	100	120	104	129	80	80
Módulo 100 %, MPa	2,2	2,1	2	2	2	2,4
Módulo 300 %, MPa	11,2	10,6	9,7	8,7	11	12,9
Resistência à tensão, MPa	17,5	19,2	16,9	18,6	15,3	16,2
Shore A Dureza						
Religação 23 °C	29,1	27,2	26,3	26,6	29,1	27,9
Religação 100 °C	58,6	58,2	54,1	52	59,5	61,2
<u>RPA (a 190 °C)</u>						
G' em deformação 1 %	3,5	3,4	3,1	3,4	2,6	2,9
G' em deformação 50 %	1,06	0,96	0,87	0,81	0,96	1
Tanδ em deformação 10 %	0,135	0,119	0,165	0,154	0,114	0,097
<u>Abrasão em Tambor Giratório</u>						
volume de perda, mm ³	120	99	134	104	129	108

MDR

T-5 a 121 °C	34	31	29	41	40	32
T-25 a 150 °C	6,2	6	5,6	6,7	7	6,3
T-90 a 150 °C	10,8	15,8	10,3	23,3	14,1	19,1
Torque Mín a 150 °C	4,1	4,6	2,6	3,2	2,8	3,6
Torque Máx a 150 °C	21	23,5	19,3	23	17,7	22,4
Torque Delta	16,9	19	16,7	19,7	14,9	18,8

Exemplo 3

- Neste exemplo, o efeito de usar uma combinação específica de curativos, incluindo um ditiósfato nas propriedades de amostras de borracha curadas, é ilustrado. Quatro compostos de borracha foram preparados usando um procedimento de mistura de dois estágios. Todas as amostras estão de acordo com a representação básica da Tabela 1, com composições variadas de curativos, conforme mostrado na Tabela 8, com quantidades mostradas em phr. Cada uma das amostras foi avaliada quanto a várias propriedades físicas, conforme mostrado na Tabela 3.

Tabela 7

SBR ¹	103,13
Polibutadieno	25
Óleo TDAE	15
Sílica	90
Silano	7,2

- 10 ¹ Borracha de estireno-butadieno polimerizada em solução com 39 por cento de estireno ligado, 14,1 por cento de vinila e Tg de -33,2 °C.

Tabela 8

<u>Nº de Amostra</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>
Óxido de Zinco	2,5	1	0,5	0,2
2-Etil-hexanoato de zinco	0	0	0	2
Ditiósfato ¹	0	2,2	2,5	2,5
Sulfenamida	2,1	0,8	1	1
Guanidina	2,4	0	0	0
Enxofre	2	2	2	2

- ¹ Polissulfeto de ditiósfosforila, como SDT/S da Rheinchemie

Tabela 9

Nº de AmostraPropriedades físicas (Curada em 14 minutos a 160 °C)

Alongamento em Ruptura, %	504	446	500	461
Tensão verdadeira, Mpa	118	100	116	107
Módulo 100 %, Mpa	2,1	2,4	2,2	2,4
Módulo 300 %, Mpa	11,5	12,5	11,3	12,5
Resistência à tensão, MPa	19,6	18,4	19,3	19,0
Shore A Dureza	66	68	67	67
Religação 23 °C	31,9	30	29,4	30
Religação 100 °C	61,1	61,1	59,7	61,3

RPA (a 190 °C)

G' em deformação 1 %	3	3,3	3,4	3,3
G' em deformação 50 %	1,02	0,97	1	1,01
Tanδ em deformação 10 %	0,126	0,114	0,116	0,108

Abrasão em Tambor Giratório

volume de perda, mm ³	111	93	83	84
----------------------------------	-----	----	----	----

MDR

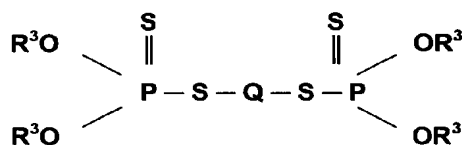
T-5 a 121 °C	32	30	27	35
T-25 a 150 °C	5,7	5,8	5,1	6,8
T-90 a 150 °C	11	17,5	11,4	15,7
Torque Mín. a 150 °C	3,9	4,5	4,6	4,2
Torque Máx. a 150 °C	20,2	25,2	23,5	23,8
Torque Delta	16,3	20,7	18,9	19,6

Embora certas modalidades representativas e detalhes tenham sido mostrados para os propósitos de ilustrar a invenção, será evidente àqueles habilitados na técnica que várias modificações e alterações podem ser feitas, sem divergir do espírito ou escopo da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Pneu pneumático compreendendo uma banda de rodagem em contato com o solo, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a banda de rodagem compreende uma composição de borracha que, por sua vez, compreende

- 5 pelo menos uma borracha com base em dieno adicional;
 sílica;
 um doador de enxofre;
 um acelerador de sulfenamida; e
 um ditiofosfato da fórmula



- 10 em que Q é Zn ou S divalente, e R³ pode ser idêntico ou diferente, e R³ é hidrogênio ou um grupo hidrocarboneto monovalente de 1 a 18 átomos de carbono;

 em que o teor de zinco da composição de borracha é menor do que 0,5 parte, em peso, por 100 partes, em peso, de elastômero (phr) como metal de Zn.

- 15 2. Pneu pneumático, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o teor de zinco da composição de borracha é menor do que 0,2 phr como metal de Zn.

 3. Pneu pneumático, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o teor de zinco da composição de borracha é menor do que 0,1 phr como metal de Zn.

- 20 4. Pneu pneumático, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que pelo menos uma borracha com base em dieno adicional é selecionada a partir do grupo que consiste de borracha natural, poli-isopreno sintético, polibutadieno e SBR.

5. Pneu pneumático, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o doador de enxofre é selecionado a partir do grupo que consiste de enxofre elementar (enxofre livre), um dissulfeto de amina, polissulfeto polimérico e adutos de enxofre-olefina.

- 25 6. Pneu pneumático, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o ditiofosfato é um ditiofosfato de zinco.

- 30 7. Pneu pneumático, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o ditiofosfato é um dibutilfosforoditioato de zinco ou dibutilfosforoditioato de zinco.

 8. Pneu pneumático, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o acelerador secundário compreende uma guanidina e um tiurama.

9. Pneu pneumático, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o ditiofosfato está presente em uma quantidade que varia de 1 a 10 phr.

10. Pneu pneumático, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o ditiofosfato está presente em uma quantidade que varia de 2 a 5 phr.

RESUMO

“PNEU PNEUMÁTICO COM BANDA DE RODAGEM”

A presente invenção se refere a um pneu pneumático que compreende uma banda de rodagem em contato com o solo, sendo que a banda de rodagem compreende uma com-

5 posição de borracha que, por sua vez, compreende

pelo menos uma borracha com base em dieno adicional;

sílica;

um doador de enxofre;

um acelerador de sulfenamida; e

10 um ditiofosfato da fórmula, conforme relatório descritivo, em que Q é Zn ou S divalente, e R^3 pode ser idêntico ou diferente, e R^3 é hidrogênio ou um grupo hidrocarboneto monovalente de 1 a 18 átomos de carbono;

em que o teor de zinco da composição de borracha é menor do que 0,5 parte, em peso, por 100 partes, em peso, de elastômero (phr) como metal de Zn.