



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

(21) **PI 0622192-0 A2**



(22) Data de Depósito: 13/12/2006
(43) Data da Publicação: 03/01/2012
(RPI 2139)

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

(54) **Título:** PNEU

(73) **Titular(es):** Pirelli Tyre S.P.A., Politecnico Di Milano

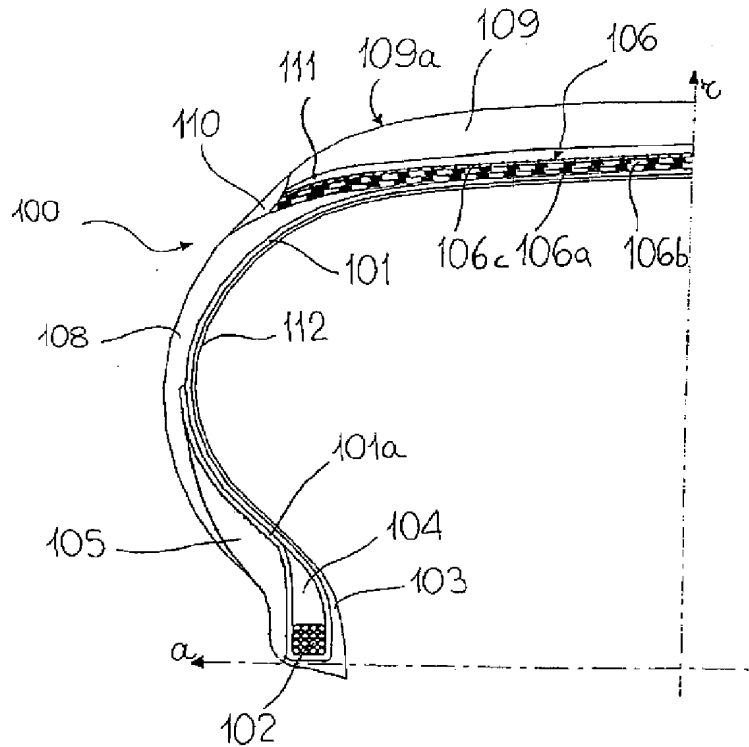
(72) **Inventor(es):** Gianluca Melillo, Massimiliano Guglielmo,
Maurizio Galimberti, Simona Esposito

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

(86) **Pedido Internacional:** PCT EP2006011986 de
13/12/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2008/071208 de
19/06/2008

(57) **Resumo:** PNEU. Pneu compreendendo pelo menos um elemento estrutural incluindo um material elastomérico estrutural obtido reticulando uma composição elastomérica reticulável que compreende: (a) 100 phr de pelo menos um polímero elastomérico; (b) de 0,1 phr a 120 phr, preferivelmente de 20 phr a 90 phr de pelo menos uma carga de reforço de sílica; (c) de 0,1 phr a 10 phr, preferivelmente de 0,5 phr a 8 phr, de pelo menos um agente de acoplamento contendo pelo menos um grupo mercapto; (d) de 0,5 phr a 20 phr, preferivelmente de 2 phr a 10 phr, de pelo menos um material em camada tendo uma espessura de camada individual de 0,01 nm a 30 nm, preferivelmente de 0,2 nm a 15 nm, mais preferivelmente de 0,5 nm a 2 nm. Preferivelmente, dito pelo menos um elemento estrutural é uma banda de rodagem.



“PNEU”

A presente invenção se refere a um pneu e a uma composição elastomérica reticulável.

5 Mais em particular a presente invenção se refere a um pneu incluindo pelo menos um elemento estrutural obtido reticulando uma composição elastomérica reticulável que compreende pelo menos um polímero elastomérico, pelo menos uma carga de reforço de sílica, pelo menos um agente de acoplamento contendo pelo menos um grupo mercapto, e pelo menos um material em camada em tamanho
10 nano.

Além disso, a presente invenção também se refere a uma composição elastomérica reticulável que compreende pelo menos um polímero elastomérico, pelo menos uma carga de reforço de sílica, pelo menos um agente de acoplamento contendo pelo menos um grupo mercapto, e
15 pelo menos um material em camada em tamanho nano, assim como a um artigo fabricado reticulado obtido reticulando dita composição elastomérica reticulável.

Além disso, a presente invenção também se refere a uma banda de rodagem do pneu incluindo uma composição elastomérica reticulável que compreende pelo menos um polímero elastomérico, pelo menos uma carga de reforço de sílica, pelo menos um agente de acoplamento contendo pelo menos um grupo mercapto, e pelo menos um material em
20 camada em tamanho nano.

Na indústria da borracha, em particular aquela de fabricação de pneu, um dos objetos mais difíceis de se obter tem sempre sido aquele de
25 reduzir a resistência de rolamento do pneu, obtendo ao mesmo tempo uma boa resistência ao desgaste e uma resistência satisfatória à derrapagem no úmido.

As dificuldades de se obter o objeto acima mencionado

essencialmente surgem do fato que a resistência ao rolamento por um lado e a resistência ao desgaste e resistência à derrapagem no úmido por outro lado são afetadas em uma maneira totalmente oposta pela quantidade de carga de reforço, tradicionalmente principalmente constituída por negro de fumo, usado nas composições elastoméricas reticuláveis empregadas para fabricar o pneu, em particular a banda de rodagem do pneu.

De modo a reduzir a resistência ao rolamento do pneu, na verdade, seria desejável reduzir a quantidade da carga de reforço de negro de fumo usada nas composições elastoméricas reticuláveis: e assim fazendo, entretanto, ambas resistências ao desgaste e resistência à derrapagem no úmido boas e satisfatórias não foram alcançadas.

De modo a superar de alguma forma a desvantagem acima das composições elastoméricas reticuláveis que compreendem negro de fumo como a principal carga de reforço, a técnica conhecida no campo tem então sugerido substituir parcialmente ou totalmente negro de fumo pelas cargas “brancas” assim chamadas, tais como gesso, talco, caulim, bentonita, dióxido de titânio, silicatos de vários tipos e especialmente sílica, a qual substitui negro de fumo ou totalmente ou parcialmente. Nesse sentido, ver, por exemplo, patente europeia EP 501.227.

Entretanto, o uso de sílica como carga de reforço para composições elastoméricas tem várias desvantagens. Uma das desvantagens mais aparentes é uma processabilidade escassa das composições elastoméricas reticuláveis, principalmente devido a uma viscosidade excessiva. Portanto, para se obter uma boa dispersão de sílica dentro do polímero elastomérico incluído na composição elastomérica reticulável, uma mistura termomecânica prolongada e intensa da composição elastomérica é necessária. Além disso, as partículas de sílica, tendo uma forte tendência de coalescer mesmo quando finamente dispersas dentro do polímero elastomérico, conferem estabilidade sob armazenamento das composições elastoméricas

reticuláveis formando aglomerados com um aumento notável da viscosidade da composição elastomérica reticulável ao longo do tempo. Finalmente, as porções de ácido as quais estão presentes na superfície da sílica podem provocar fortes interações com substâncias básicas comumente empregadas em composições elastoméricas reticuláveis, tais como aceleradores de vulcanização, assim conferindo eficiência na reticulação.

Para melhorar a compatibilidade com o polímero elastomérico, sílica é usualmente misturada com um agente de acoplamento, por exemplo, um produto a base de organosilano contendo enxofre, tendo duas porções diferentes: a primeira porção é capaz de interagir com os grupos silanol presentes na superfície da sílica, a segunda porção promove interação com os polímeros elastoméricos curáveis com enxofre. O uso de uma combinação de sílica e um agente de acoplamento de silano, enquanto fornece um efeito benéfico notável sobre o reforço de polímeros elastoméricos, ajusta, entretanto, um limite para a temperatura máxima que pode ser obtida durante a etapa de formação.

Tentativas recentes de melhorar a dispersão de sílica nas composições elastoméricas reticuláveis têm sido direcionadas para reduzir ou substituir o uso de tais agentes de acoplamento de sílica empregando auxiliares de dispersão de sílica, tais como agentes de proteção de sílica monofuncionais (por exemplo, agentes de hidrofobização de sílica que quimicamente reagem com os grupos silanol da superfície nas partículas de sílica, mas não são reativos com o polímero elastomérico) e agentes os quais fisicamente protegem os grupos silanol, para evitar re-aglomeração (floculação) das partículas de sílica após formação. Por exemplo, o uso de auxiliares de dispersão de sílica, tais como alquil alcoxisilanos, glicóis (por exemplo, dietileno glicol, ou polietileno glicol), ésteres de ácido graxo de açúcares C₅ e C₆ hidrogenados e não hidrogenados (por exemplo, oleatos de sorbitano), derivados de polioxietileno dos ésteres de ácido graxo, e cargas

tais como mica, talco, uréia, argila, sulfato de sódio, é revelado nos pedidos de patente européia EP 890.603 e EP 890.606. Tais auxiliares de dispersão de sílica são ditos para ser usados para substituir todos ou parte dos agentes de acoplamento de sílica, enquanto melhora a processabilidade das composições elastoméricas carregadas com sílica reduzindo sua viscosidade e reduzindo a re-aglomeração de sílica. Entretanto, para se obter uma reticulação satisfatória das composições elastoméricas reticuláveis, o uso de auxiliares de dispersão de sílica inclui empregar uma quantidade aumentada de enxofre em uma etapa de mistura quando agentes de reticulação são adicionados às composições elastoméricas, para substituir enxofre que de outra forma poderia ser fornecido por um agente de acoplamento de sílica contendo enxofre.

Pedido de patente U.S 2004/0152811 se refere a um composto elastomérico vulcanizável com enxofre que compreende um elastômero opcionalmente tendo um grupo terminal alcoxisilano; uma carga de reforço que compreende sílica, ou uma mistura dos mesmos com negro de fumo; um alquil alcoxisilano; um agente de acoplamento de sílica e mercaptosilano, segundo a qual a relação em peso do mercaptosilano para o alquil alcoxilano é no máximo de 0,4:1; uma quantidade catalítica de uma base orgânica forte; e um agente de cura que compreende uma quantidade eficaz de enxofre para se obter uma cura satisfatória. O composto elastomérico acima mencionado é dito por ter uma viscosidade reduzida do composto, dispersão melhorada de sílica e floculação reduzida da carga após formação, histerese reduzida e resistência à abrasão melhorada após reticulação.

O requerente tem encarado o problema de fornecer um pneu tendo uma resistência ao rolamento reduzida sem negativamente afetar suas resistência ao desgaste e resistência à derrapagem no úmido.

O requerente agora revelou que é possível obter um pneu tendo as propriedades acima mencionadas, usando composições elastoméricas reticuláveis que compreendem pelo menos uma carga de reforço de sílica,

pelo menos um agente de acoplamento contendo pelo menos um grupo mercapto e pelo menos um material em camada em tamanho nano. Dita composição elastomérica reticulável permite obter um pneu tendo baixa resistência ao rolamento sem negativamente afetar ambas suas resistências ao desgaste e a resistência à derrapagem no úmido. Além disso, a viscosidade das composições elastoméricas reticuláveis não é negativamente afetada de modo a obter uma boa processabilidade e extrudabilidade da mesma. Além disso, ditas composições elastoméricas reticuladas mostram baixo módulo elástico dinâmico (E') em baixas temperaturas e uma variação reduzida de dito módulo elástico dinâmico (E') conforme as temperaturas aumentam (isto é, um “comportamento termoplástico” reduzido). Além disso, ditas composições elastoméricas reticuladas mostram efeito Payne melhorado ($\Delta G'$) (isto é, uma melhor dispersão da carga de reforço de sílica). Além disso, a quantidade de agentes de acoplamento de silano (por exemplo, bis(3-trietoxisilil-propil)disulfeto) = TESPD), pode ser reduzida ou mesmo eliminada.

De acordo com um primeiro aspecto, a presente invenção se refere a um pneu que compreende pelo menos um elemento estrutural incluindo um material elastomérico reticulado obtido reticulando uma composição elastomérica reticulável que compreende:

- (a) 100 phr de pelo menos um polímero elastomérico;
- (b) de 0,1 phr a 120 phr, preferivelmente de 20 phr a 90 phr de pelo menos uma carga de reforço de sílica;
- (c) de 0,1 phr a 10 phr, preferivelmente de 0,5 phr a 8 phr, de pelo menos um agente de acoplamento contendo pelo menos um grupo mercapto;
- (d) de 0,5 phr a 20 phr, preferivelmente de 2 phr a 10 phr, de pelo menos um material em camada tendo uma espessura de camada individual de 0,01 nm a 30 nm, preferivelmente de 0,2 nm a 15 nm, mais

preferivelmente de 0,5 nm a 2 nm.

Para os propósitos da presente descrição e das reivindicações as quais se seguem, o termo “phr” significa as partes em peso de um componente dado da composição elastomérica reticulável por 100 partes em peso do polímero (s) elastomérico.

Para o propósito da presente descrição e das reivindicações as quais se seguem, exceto de outra forma indicado, todos números que expressam quantias, quantidades, percentagens, e assim em diante, são para ser entendidas como sendo modificadas em todos os casos pelo termo “cerca”.

Também, todas faixas incluem qualquer combinação dos pontos máximos e mínimos revelados e incluem quaisquer faixas intermediárias dos mesmos, os quais podem ou não podem ser especificamente enumerados aqui.

De acordo com uma modalidade preferida, o pneu compreende:

- uma estrutura de carcaça de uma forma substancialmente circular, tendo bordas laterais opostas associadas com estruturas de talão no lado direito e lado esquerdo respectivas, ditas estruturas do talão compreendendo pelo menos um núcleo do talão e pelo menos uma carga do talão;

- uma estrutura de cinta aplicada em uma posição radialmente externa com relação à dita estrutura da carcaça;

- uma banda de rodagem radialmente sobreposta em dita estrutura da cinta;

- um par de costados aplicadas lateralmente em lados opostos com relação à dita estrutura da carcaça;

segundo o qual dito elemento estrutural é uma banda de rodagem.

De acordo com um outro aspecto, a presente invenção se refere a uma banda de rodagem do pneu incluindo uma composição elastomérica

reticulável que compreende:

(a) 100 phr de pelo menos um polímero elastomérico;

(b) de 0,1 phr a 120 phr, preferivelmente de 20 phr a 90 phr de pelo menos uma carga de reforço de sílica;

5 (c) de 0,1 phr a 10 phr, preferivelmente de 0,5 phr a 8 phr, de pelo menos um agente de acoplamento contendo pelo menos um grupo mercapto;

(d) de 0,5 phr a 20 phr, preferivelmente de phr a 10 phr, de pelo menos um material em camada tendo uma espessura de camada individual de 0,01 nm a 30 nm, preferivelmente de 0,2 nm a 15 nm, mais preferivelmente de 0,5 nm a 2 nm.

De acordo com um outro aspecto, a presente invenção se refere a uma composição elastomérica reticulável que compreende:

(a) 100 phr de pelo menos um polímero elastomérico;

15 (b) de 0,1 phr a 120 phr, preferivelmente de 20 phr a 90 phr de pelo menos uma carga de reforço de sílica;

(c) de 0,1 phr a 10 phr, preferivelmente de 0,5 phr a 8 phr, de pelo menos um agente de acoplamento contendo pelo menos um grupo mercapto;

20 (d) de 0,5 phr a 20 phr, preferivelmente de phr a 10 phr, de pelo menos um material em camada tendo uma espessura de camada individual de 0,01 nm a 30 nm, preferivelmente de 0,2 nm a 15 nm, mais preferivelmente de 0,5 nm a 2 nm.

25 De acordo com uma outra modalidade preferida, dita composição elastomérica reticulável pode ainda compreender (e) pelo menos um agente de acoplamento de silano, outro que pelo menos dito agente de acoplamento contendo pelo menos um grupo mercapto (c).

De acordo com um outro aspecto, a presente invenção se refere a um artigo fabricado reticulado obtido reticulando uma composição

elastomérica reticulável acima relatada.

De acordo com uma modalidade preferida, pelo menos dito polímero elastomérico (a) pode ser selecionado, por exemplo, de polímeros elastoméricos de dieno (a_1) os quais são comumente usados em composições elastoméricas reticuláveis com enxofre, que são particularmente adequados para produzir pneus, isto é, de polímeros ou copolímeros elastoméricos com uma cadeia insaturada tendo uma temperatura de transição vítrea (T_g) geralmente abaixo de 20°C, preferivelmente na faixa de 0°C a -110°C. Esses polímeros ou copolímeros podem ser de origem natural ou podem ser obtidos pela polimerização em solução, polimerização em emulsão ou polimerização em fase gasosa de uma ou mais diolefinas conjugadas, opcionalmente misturados com pelo menos um co-monômero selecionado de monovinilarenos e/ou co-monômeros polares. Preferivelmente, os polímeros ou copolímeros obtidos contêm dito pelo menos um co-monômero selecionado de monovinilarenos e/ou co-monômeros polares em uma quantidade de não mais que 60% em peso.

As diolefinas conjugadas geralmente contêm de 4 a 12, preferivelmente de 4 a 8 átomos de carbono, e podem ser selecionadas, por exemplo, de: 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 3-butil-1,3-octadieno, 2-fenil-1,3-butadieno, ou suas misturas. 1,3-butadieno, ou isopreno são particularmente preferidos.

Monovinilarenos os quais podem opcionalmente ser usados como co-monômeros geralmente contêm de 8 a 20, preferivelmente de 8 a 12 átomos de carbono, e podem ser selecionados, por exemplo, de estireno, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno, vários derivados de alquila, cicloalquila, arila, alquilarila ou aralquila de estireno tais como, por exemplo, α -metilestireno, 3-metilestireno, 4-propilestireno, 4-ciclo-hexiletireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-benzilestireno, 4-p-tolilestireno, 4-(4-fenilbutil)estireno, ou suas misturas. Estireno é particularmente preferido.

Co-monômeros polares os quais podem opcionalmente ser selecionados, por exemplo, de: vinilpiridina, vinilquinolina, ácido acrílico e ésteres de ácido alquilacrílico, nitrilas, ou suas misturas, tais como, por exemplo, acrilato de metila, acrilato de etila, metacrilato de metila, metacrilato de etila, acrilonitrila, ou suas misturas.

Preferivelmente, dito polímero elastomérico de dieno (a_1) pode ser selecionado, por exemplo, de: cis-1,4-poliisopreno (borracha natural ou sintética, preferivelmente natural), 3,4-poliisopreno, polibutadieno (em particular, polibutadieno com um alto teor de 1,4-cis), copolímeros de isopreno/isobuteno opcionalmente halogenados, copolímeros de 1,3-butadieno/acrilonitrila, copolímeros de estireno/1,3-butadieno, copolímeros de estireno/isopreno/1,3-butadieno, copolímeros de estireno/1,3-butadieno/acrilonitrila, ou suas misturas.

Alternativamente, dito pelo menos um polímero elastomérico (a) pode ser selecionado, por exemplo, de polímeros elastoméricos (a_2) de uma ou mais mono-olefinas com um co-monômero olefínico ou seus derivados. As mono-olefinas podem ser selecionadas, por exemplo, de: etileno e α -olefinas, opcionalmente com um dieno; seus homopolímeros ou copolímeros de isobuteno com pequenas quantidades de um dieno, os quais são opcionalmente pelo menos parcialmente halogenados. O dieno opcionalmente presente geralmente contém de 4 a 20 átomos de carbono e é preferivelmente selecionado de: 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-hexadieno, 1,4-ciclo-hexadieno, 5-etilideno-2-norborneno, 5-metileno-2-norborneno, vinilnorborneno, ou suas misturas. Entre esses, o seguinte é particularmente preferido: copolímeros de etileno/propileno (EPR) ou copolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM), poli-isobuteno, borrachas de butila, borrachas de halobutila, em particular borrachas de clorobutila ou bromobutila, ou suas misturas.

Misturas de polímeros elastoméricos de dieno (a_1) acima

mencionados com os polímeros elastoméricos (a_2) acima mencionados, podem ser usadas.

De acordo com uma modalidade preferida, dita composição elastomérica reticulável pode compreender pelo menos 10% em peso, preferivelmente de 20% em peso a 100% em peso, com relação ao peso total de pelo menos um polímero elastomérico (a), de copolímeros de estireno/1,3-butadieno, em particular de copolímeros de estireno/1,3-butadieno tendo um alto teor de vinila (por exemplo, maior que ou igual a 40% em peso com relação ao peso total de copolímeros).

Os polímeros elastoméricos (a) relatados acima podem opcionalmente ser funcionalizados pela reação com agentes terminais ou agentes de acoplamento adequados. Em particular, os polímeros elastoméricos de dieno (a_1) obtidos pela polimerização aniônica na presença de um iniciador organometálico (em particular um iniciador de organolítio) podem ser funcionalizados reagindo os grupos organometálicos residuais derivados do iniciador com agentes terminais ou agentes de acoplamento adequados tais como, por exemplo, iminas, carbodiimidas, haletos de alquilestanho, benzofenonas substituídas, alcóxissilanos ou ariloxissilanos (ver, por exemplo, patente europeia EP 451.604, ou patentes americanas US 4.742.124 ou US 4.550.142).

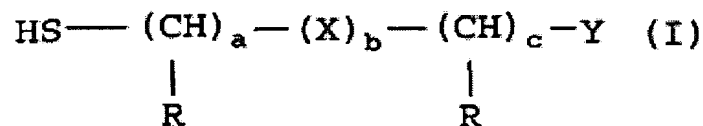
Os polímeros elastoméricos (a) relatados acima podem opcionalmente incluir pelo menos um grupo funcional o qual pode ser selecionado, por exemplo, de: grupos carboxílicos, grupos carboxilado, grupos anidrido, grupos éster, grupos epóxi, ou suas misturas.

De acordo com uma modalidade preferida, dita pelo menos uma carga de reforço de sílica (b) pode ser selecionada, por exemplo, de: sílica pirogênica, sílica amorfa precipitada, sílica úmida (ácido silícico hidratado), sílica seca (ácido silícico anidro), sílica fumada, silicato de cálcio ou suas misturas. Outras cargas adequadas incluem silicato de alumínio,

silicato de magnésio, ou suas misturas. Entre essas, processo a úmido amorfo precipitado, sílicas hidratadas são preferidas. Essas sílicas são assim chamadas porque elas são produzidas por uma reação química em água, da qual elas são precipitadas como partículas esféricas ultrafinas. Essas partículas primárias fortemente se associam em aglomerados, as quais por sua vez combinam menos fortemente em aglomerados. A área de superfície BET, conforme medida de acordo com o padrão ISO 5794-1:2005, fornece a melhor medida do caráter de reforço de diferentes sílicas. Cargas de reforço de sílica as quais podem ser vantajosamente usadas de acordo com a presente invenção, preferivelmente têm uma área de superfície de 32 m²/g a 400 m²/g, mais preferivelmente de 100 m²/g a 250 m²/g, ainda mais preferivelmente de 150 m²/g a 220 m²/g. O pH de ditas cargas de reforço de sílica está, geralmente, de 5,5 a 7,0, ou levemente acima, ou preferivelmente de 5,5 a 6,8.

Exemplos de cargas de reforço de sílica as quais podem ser usadas de acordo com a presente invenção e estão disponíveis comercialmente são os produtos conhecidos pelo o nome de Hi-sil® 190, Hi-Sil® 210, Hi-Sil® 215, Hi-Sil® 233, Hi-Sil® 243 de PPG Industries (Pittsburgh, Pa.); ou os produtos conhecidos pelo o nome de Ultrasil® VN3 de Degussa; ou o produto conhecido sob o nome de Zeosil® 1165MP de Rhodia.

De acordo com uma modalidade preferida, dito pelo menos um agente de acoplamento contendo pelo menos um grupo mercapto (c), pode ser selecionado, por exemplo, de compostos tendo a fórmula geral (I) a seguir:



em que:

- a + c é um inteiro de 1 a 36, extremos incluídos;
- R representa um átomo de hidrogênio; um grupo alquila C₁-C₆ linear ou ramificado;
- X representa um átomo de oxigênio; um átomo de enxofre;

um grupo NH;

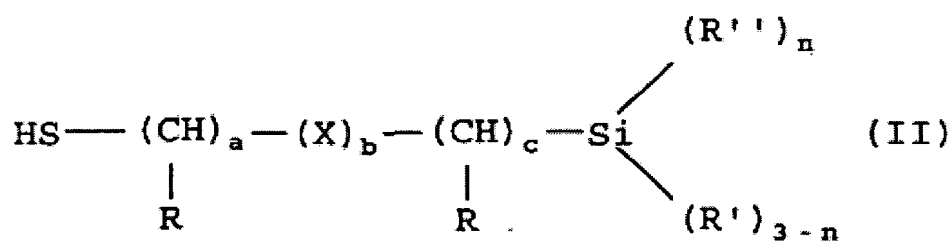
- quando X representa um átomo de oxigênio ou um grupo NH, b é 0 ou 1;

5 - quando X representa um átomo de enxofre, b é 0, ou um inteiro de 1 a 4, extremos incluídos;

- Y representa um grupo polar o qual é selecionado de: grupos silanos; grupos ácidos, grupos éster; grupos amida; grupos imida; grupos nitro; grupos hidróxi; grupos mercapto; sob condição que, quando Y representa um grupo mercapto, pelo menos um dos substituintes de R é um grupo COOH.

De acordo com uma modalidade preferida, dito pelo menos um agente de acoplamento contendo pelo menos um grupo mercapto (c) pode ser selecionado de mercaptosilanos, mercaptanas, ou suas misturas. Mercaptosilanos são particularmente preferidos.

15 De acordo com uma outra modalidade preferida, ditos mercaptosilanos podem ser selecionados, por exemplo, de compostos tendo a fórmula geral (II) a seguir:



em que:

20 - a, b, c, R e X, têm os mesmos significados como acima revelados;

- R'' representa um átomo de halogênio tais como, por exemplo, cloro, bromo, iodo, preferivelmente cloro; ou um grupo alcóxi C₁-C₁₀;

25 - R', o qual pode ser igual ou diferente um do outro, são selecionados de: grupos alquila C₁-C₃₆; grupos arila C₆-C₂₀; grupos alquilarila

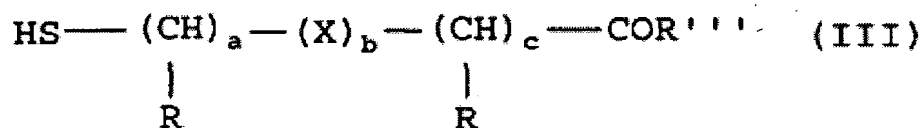
C_7-C_{30} ou arilalquila; grupos cicloalifáticos C_5-C_{30} ;

- n é um inteiro de 1 a 3, extremos incluídos.

Preferivelmente, R'' representa um grupo alcóxi C_1-C_3 ; R representa um átomo de hidrogênio; b é 0; a + c é 3; e n é 3.

5 Exemplos específicos de mercaptosilanos tendo fórmula geral (II) os quais podem ser vantajosamente usados de acordo com a presente invenção são: 1-mercapto-metiltriétoxisilano, 2-mercaptoetiltriétoxisilano, 3-mercaptopropiltriétoxisilano, 3-mercaptopropilmetildietóxisilano, 2-mercaptoetiltriétilpropóxisilano, 18-mercaptooctadecildietóxiclorosilano, ou
10 suas misturas. 3-mercaptopropiltriétoxisilano é particularmente preferido.

De acordo com uma outra modalidade preferida, ditas mercaptanas podem ser selecionadas, por exemplo, de compostos tendo a fórmula geral (III) a seguir:



em que:

15 - a, b, c, R e X, têm os mesmos significados como acima revelados;

- R''' representa:

- um grupo OR_a , segundo o qual R_a representa um átomo de hidrogênio; um metal tais como, por exemplo, lítio, sódio, potássio, magnésio, cálcio; um grupo alquila C_1-C_{36} linear ou ramificado; um grupo arila C_6-C_{20} ;
20 um grupo arilalquila ou alquilarila C_7-C_{30} ; um grupo cicloalifático C_5-C_{30} ; um íon amônio;

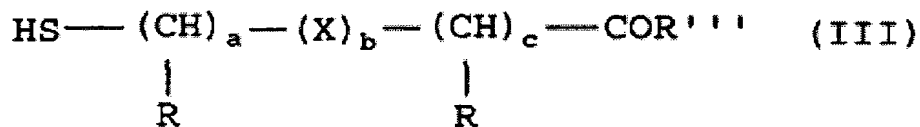
- um grupo NR_1R_2 , segundo o qual R_1 e R_2 representam um grupo alquila C_1-C_{36} linear ou ramificado; um grupo arila C_6-C_{20} ; um grupo arilalquila ou alquilarila C_7-C_{30} ; um grupo cicloalifático C_5-C_{30} .
25

Preferivelmente, R é um átomo de hidrogênio; b é 0; a + c é um inteiro de 3 a 12, extremos incluídos; R''' representa um OR_a segundo o

qual R_a é um átomo de hidrogênio.

Exemplo específico de mercaptanas tendo fórmula geral (III) as quais podem ser vantajosamente usadas de acordo com a invenção são: ácido tioglicólico, ácido 2-mercaptopriônico (ácido tiolático), ácido 3-mercaptopropiônico, ácido 4-mercaptobutírico, ácido mercaptoundecanóico, ácido mercaptooctadecanóico, ácido 2-mercaptosuccínico, ácido 3,4-dimercaptosuccínico, ácido 3-(3-mercaptopropilsulfanil)propiônico, ácido 3-(3-mercaptopropiloxi)propiônico, seus sais alcalinos, alcalinos terrosos ou de amônio, ou suas misturas. Ácido mercaptoundecanóico é preferido.

De acordo com uma outra modalidade preferida, ditas mercaptanas podem ser selecionadas, por exemplo, de compostos tendo a fórmula geral (III) a seguir:



segundo os quais:

- a, b, c, R e X, têm os mesmos significados como acima revelados;

- R''' representa:

- um grupo OR_a , segundo o qual R_a representa um átomo de hidrogênio; um metal tais como, por exemplo, lítio, sódio, potássio, magnésio, cálcio; um grupo alquila $\text{C}_1\text{-C}_{36}$ linear ou ramificado; um grupo arila $\text{C}_6\text{-C}_{20}$; um grupo arilalquila ou alquilarila $\text{C}_7\text{-C}_{30}$; um grupo cicloalifático $\text{C}_5\text{-C}_{30}$; um íon amônio;

- um grupo NR_1R_2 , segundo o qual R_1 e R_2 representam um grupo alquila $\text{C}_1\text{-C}_{36}$ linear ou ramificado; um grupo arila $\text{C}_6\text{-C}_{20}$; um grupo arilalquila ou alquilarila $\text{C}_7\text{-C}_{30}$; um grupo cicloalifático $\text{C}_5\text{-C}_{30}$.

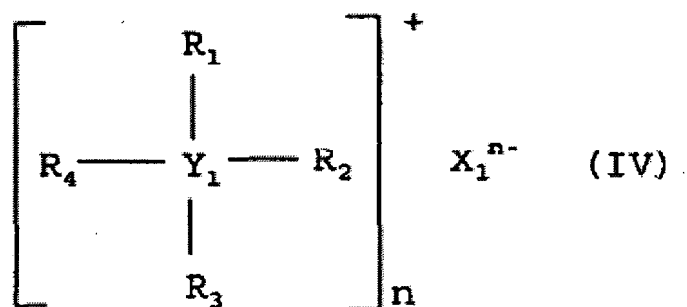
Preferivelmente, R é um átomo de hidrogênio; b é 0; a + c é um inteiro de 3 a 12, extremos incluídos; R''' representa um OR_a segundo o qual R_a é um átomo de hidrogênio.

Exemplo específico de mercaptanas tendo a fórmula geral (III) as quais podem ser vantajosamente usadas de acordo com a presente invenção são: ácido tioglicólico, ácido 2-mercaptopriônico (ácido tiolático), ácido 3-mercaptopropiônico, ácido 4-mercaptobutírico, ácido mercaptoundecanóico, ácido mercaptooctadecanóico, ácido 2-mercaptosuccínico, ácido 3,4-dimercaptosuccínico, ácido 3-(3-mercaptopropilsulfanil)propiônico, ácido 3-(3-mercaptopropiloxi)propiônico, seus sais alcalinos, alcalinos terrosos ou de amônio, ou suas misturas. Ácido mercaptoundecanóico é preferido.

10 De acordo com uma modalidade preferida, dito pelo menos um material em camada (d) pode ser selecionado, por exemplo, de: filossilicatos tais como, por exemplo, esmectitas, por exemplo, montmorilonita, bentonita, nontronita, beidelita, volkonskoita, hectorita, saponita, sauconita, vermiculita, haloisita, sericita, óxidos de aluminato, hidrotalcita, ou suas misturas. Montmorilonita é particularmente
15 preferida. Esse material em camada geralmente contém íons trocáveis tais como sódio (Na^+), cálcio (Ca^{2+}), potássio (K^+), magnésio (Mg^{2+}), hidróxido (HO^-), ou carbonato (CO_3^{2-}), presentes nas superfícies intercamada.

20 De modo a tornar o material em camada (d) mais compatível com o polímero (s) elastomérico, dito pelo menos um material em camada (d) pode ser tratado com pelo menos um agente compatibilizante. Dito agente compatibilizante é capaz de submeter reações de troca iônica com os íons presentes nas superfícies
25 intercamadas do material em camada.

De acordo com uma modalidade preferida, dito pelo menos um agente compatibilizante pode ser selecionado, por exemplo, dos sais de fosfônio ou amônio quaternário tendo a fórmula geral (IV) a seguir:



segundo os quais:

- y_1 representa N ou P;

- R_1 , R_2 , R_3 e R_4 , os quais podem ser iguais ou diferentes um do outro, representam um grupo hidroxialquila ou alquila C_1-C_{20} ; um grupo hidroxialquenila ou alquenila C_1-C_{20} linear ou ramificado; um grupo $-R_5-SH$ ou $-R_5-NH$ segundo o qual R_5 representa um grupo alquilenos C_1-C_{20} linear ou ramificado; um grupo arila C_6-C_{18} ; um grupo alquilarila ou arilalquila C_7-C_{20} ; um grupo cicloalquila C_5-C_{18} , dito grupo cicloalquila possivelmente contendo heteroátomo tais como oxigênio, nitrogênio ou enxofre;

- X_1^{n-} representa um ânion tais como íon cloreto, o íon sulfato ou o íon fosfato;

- n representa 1, 2 ou 3.

Dito material em camada (d) pode ser tratado com o agente compatibilizante antes de adicioná-lo ao polímero (s) elastomérico.

Alternativamente, dito material em camada (d) e o agente compatibilizante podem ser separadamente adicionado ao polímero (s) elastomérico.

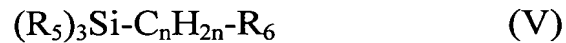
O tratamento do material em camada (d) com o agente compatibilizante pode ser realizado de acordo com métodos conhecidos tal como, por exemplo, por uma reação de troca iônica entre o material em camada e o compatibilizador: outros detalhes são descritos, por exemplo, nas patentes americanas US 4.136.103, US 5.747.560, ou US 5.952.093.

Exemplos de material em camada (d) o qual pode ser usado de acordo com a presente invenção e estão disponíveis comercialmente são os

produtos conhecidos pelo o nome de Dellite® 67G, Dellite® 72T, Dellite® 43B de Laviosa Chimica Mineraria S.p.A; Cloisite® 25A, Cloisite® 10A, Cloisite® 15A, Cloisite® 20A, de Southern Clays; Nanofil® 5, Nanofil® 8, Nanofil® 9, de Sud Chemie; Bentonite® AG/3 de Dal Cin S.p.A.

5 Como revelado acima, dita composição elastomérica reticulável pode ainda compreender (e) pelo menos um agente de acoplamento de silano, outro que dito pelo menos um agente de acoplamento contendo pelo menos um grupo mercapto (c).

10 De acordo com uma modalidade preferida, dito pelo menos um agente de acoplamento de silano (e) pode ser selecionado daqueles tendo pelo menos um grupo silano hidrolisável o qual pode ser identificado, por exemplo, pela fórmula geral (V) a seguir:



15 segundo os quais os grupos R_5 , os quais podem ser iguais ou diferentes um do outro, são selecionados de: grupos alquila, alcóxi ou arilóxi ou de átomos de halogênio, sob condição que pelo menos um dos grupos R_5 seja um grupo alcóxi ou arilóxi; n é um inteiro de 1 a 6, extremos incluídos; R_6 é um grupo selecionado de: nitroso, amino, epóxido, vinila, imida, cloro, -
 20 $(S)_mC_nH_{2n}-Si-(R_5)_3$, ou $-S-COR_5$, em que m e n são inteiros de 1 a 6, extremos incluídos e os grupos R_5 são definidos como acima.

 Entre os agentes de acoplamento de silano (e) que são particularmente preferidos são bis(3-trietoxisililpropil)tetrasulfeto ou bis(3-trietoxisililpropil)disulfeto. Ditos agentes de acoplamento de silano (e) podem ser usados como tais ou como uma mistura adequada com uma carga inerte
 25 (por exemplo, negro de fumo) de modo a facilitar sua incorporação no polímero elastomérico.

 De acordo com uma modalidade preferida, dito pelo menos um agente de acoplamento de silano (e) está presente na composição elastomérica reticulável em uma quantidade de 0 phr a 10 phr, preferivelmente de 0,5 phr a

5 phr.

Pelo menos uma carga de reforço adicional pode vantajosamente ser adicionada à composição elastomérica reticulável acima relatada, em uma quantidade geralmente de 0 phr a 70 phr, preferivelmente de 20 phr a 50 phr. A carga de reforço pode ser selecionada daquelas comumente usadas para artigos fabricados reticulados, em particular, para pneus, tais como, por exemplo, negro de fumo, carbonato de cálcio, caulim, ou suas misturas.

Os tipos de negro de fumo os quais podem ser usados de acordo com a presente invenção podem ser selecionados daqueles convencionalmente usados na produção de pneus, geralmente tendo uma área de superfície de não menos que $20 \text{ m}^2/\text{g}$ (determinado pela absorção CTAB conforme descrito no padrão ISO 6810:1995).

A composição elastomérica reticulável acima relatada pode ser vulcanizada de acordo com técnicas conhecidas, em particular com sistemas de vulcanização baseados em enxofre comumente usados para polímeros elastoméricos. Para esse fim, na composição elastomérica reticulável, após uma ou mais etapas de processamento termomecânico, um agente de vulcanização baseado em enxofre é incorporado junto com os aceleradores de vulcanização. Na etapa de processamento final, a temperatura é geralmente mantida abaixo de 140°C , de modo a evitar qualquer fenômeno de pré-reticulação indesejado.

O agente de vulcanização mais vantajosamente usado é enxofre, ou moléculas contendo enxofre (doadores de enxofre), com aceleradores e ativadores conhecidos por aqueles versados na técnica.

Ativadores que são particularmente eficazes são compostos de zinco, e em particular ZnO , ZnCO_3 , sais de zinco de ácidos graxos saturados ou insaturados contendo de 8 a 18 átomos de carbono, tais como, por exemplo, estearato de zinco, os quais são preferivelmente formados *in situ* na

composição elastomérica de ZnO e ácido graxo, e também BiO, PbO, Pb₃O₄, PbO₂, ou suas misturas.

5 Aceleradores que são comumente usados podem ser selecionados de: ditiocarbamatos, guanidina, tiouréia, tiazóis, sulfenamidas, tiurams, aminas, xantatos, ou suas misturas.

10 Dita composição elastomérica reticulável pode compreender outros aditivos comumente usados selecionados com base na aplicação específica para a qual a composição é intencionada. Por exemplo, o seguinte pode ser adicionado à dita composição elastomérica reticulável: antioxidantes, agentes anti-ozônio, resinas de modificação, ou suas misturas.

15 Em particular, para o propósito de ainda melhorar a processabilidade, um plastificante geralmente selecionado de óleos minerais, óleos vegetais, óleos sintéticos, ou suas misturas, tais como, por exemplo, óleo aromático, óleo naftênico, ftalatos, óleo de soja, ou suas misturas, pode ser adicionado a dita composição elastomérica reticulável. A quantidade de plastificante geralmente varia de 0 phr a 70 phr, preferivelmente de 5 phr a 30 phr.

20 A composição elastomérica reticulável relatada acima pode ser preparada misturando junto os polímeros elastoméricos, o composto contendo pelo menos um grupo mercapto, e o material em camada, com a carga de reforço de sílica e os outros compostos opcionalmente presentes, de acordo com os métodos conhecidos na técnica. A mistura pode ser realizada, por exemplo, usando um misturador aberto do tipo moinho aberto, ou um misturador interno do tipo com motores tangenciais (Bannurry) ou com
25 motores entrelaçados (Intermix), ou em misturadores contínuos do tipo Ko-Kneader (Buss), ou do tipo rosca dupla co-giratórias ou contra-giratórias.

A presente invenção será agora ilustrada em outros detalhes por meio de uma modalidade ilustrativa, com referência à figura 1 anexada a qual é uma vista em seção transversal de uma parte de um pneu produzido de

acordo com a invenção.

“a” indica uma direção axial e “r” indica uma direção radial. Por simplicidade, figura 1 mostra somente uma parte do pneu, a parte restante não representada sendo idêntica e simetricamente disposta com respeito à direção radial “r”.

O pneu (100) compreende pelo menos uma lona de carcaça (101), as bordas laterais opostas das quais são associadas com as estruturas de talão respectivas compreendendo pelo menos um núcleo do talão (102) e pelo menos uma carga do talão (104). A associação entre a lona da carcaça (101) e o núcleo do talão (102) é obtida aqui dobrando de volta as bordas laterais opostas da lona da carcaça (101) em volta do núcleo do talão (102) de modo a formar a retro-dobra da carcaça assim chamada (101a) como mostrada na figura 1.

Alternativamente, o núcleo do talão convencional (102) pode ser substituído com pelo menos um inserto anular formado de pneus emborrachados dispostos em rolos concêntricos (não representados na figura 1) (ver, por exemplo, pedidos de patente européia EP 928.680 ou EP 928.702, ambos no nome do mesmo requerente). Nesse caso, a lona da carcaça (101) não é retro-dobrada em volta de ditos insertos anulares, o acoplamento sendo fornecido por uma segunda lona de carcaça (não representada na figura 1) aplicada externamente sobre a primeira.

A lona da carcaça (101) geralmente consiste de uma pluralidade de cordonéis de reforço dispostos paralelos um ao outro e pelo menos parcialmente revestidos com uma camada de uma composição elastomérica reticulada. Esses cordonéis de reforço são usualmente feitos de fibras têxteis, por exemplo, raiom, náilon ou tereftalato de polietileno, ou de arames de aço torcidos juntos, revestidos com uma liga de metal (por exemplo, ligas de cobre/zinco, zinco/manganês, zinco/molibdênio/cobalto, e o semelhante).

A lona da carcaça (101) é usualmente do tipo radial, isto é, ele incorpora cordonéis de reforço dispostas em uma direção substancialmente perpendicular com relação a uma direção circunferencial. O núcleo (102) é incluído em um talão (103), definido ao longo de uma borda circunferencial interna do pneu (100), com a qual o pneu engaja em um aro (não representado na figura 1) formando parte de uma roda do veículo. O espaço definido por cada retro-dobra da carcaça (101a) contém uma carga de talão (104) segundo o qual o núcleo do talão (102) é embebido. Uma tira antiabrasiva (105) é usualmente colocada em uma posição axialmente externa com relação a uma retro-dobra da carcaça (101a).

A estrutura da cinta (106) é aplicada ao longo da circunferência da lona da carcaça (101). Na modalidade particular na figura 1, a estrutura da cinta (106) compreende duas tiras de cinta (106a, 106b) as quais incorporam uma pluralidade de cordonéis de reforço, tipicamente cordonéis de metal, as quais estão paralelas uma a outra em cada tira e interseccionando com relação à tira adjacente, orientadas de modo a formar um ângulo pré-determinado com relação a uma direção circunferencial. Sobre a tira da cinta radialmente mais externa (106b) pode opcionalmente ser aplicado pelo menos uma camada de reforço a zero grau (106c), comumente conhecida como uma “cinta 0°”, a qual geralmente incorpora uma pluralidade de cordonéis de reforço, tipicamente cordonéis têxteis, dispostas em um ângulo de uns poucos graus com relação a uma direção circunferencial, e revestidas e soldadas juntas por meio de uma composição elastomérica reticulada.

Um costado (108) é também aplicado externamente sobre a lona da carcaça (101), esse costado se estendendo, em uma posição axialmente externa, do talão (103) para o final da estruturada cinta (106).

Uma banda de rodagem (109), a qual pode ser feita de acordo com a presente invenção, cujas bordas laterais são conectadas aos costados (108), é aplicada circunferencialmente em uma posição radialmente externa à

estrutura da cinta (106). Externamente, a banda de rodagem (109) tem uma superfície que rola (109a) projetada para entrar em contato com o chão. Sulcos circunferências os quais são conectados por fendas transversas (não representadas na figura 1) de modo a definir uma pluralidade de blocos de
5 várias formas e tamanhos distribuídos sobre a superfície que rola (109a) são geralmente feitos nessa superfície (109a), a qual é representada para simplicidade na figura 1 como sendo lisa.

Uma subcamada de rodagem (111) é colocada entre a estrutura da cinta (106) e a banda de rodagem (109).

10 Como representada na figura 1, a subcamada de rodagem (111) pode ter espessura uniforme.

Alternativamente, a subcamada de rodagem (111) pode ter uma espessura variável na direção transversal. Por exemplo, a espessura pode ser maior próxima de suas bordas mais externas do que em uma zona central.

15 Na figura 1, dita subcamada de rodagem (111) se estende sobre uma superfície substancialmente correspondente à superfície de desenvolvimento de dita estrutura da cinta (106). Alternativamente, dita subcamada de rodagem (111) se estende somente ao longo de pelo menos uma parte do desenvolvimento de dita estrutura da cinta (106), por exemplo,
20 nas partes laterais opostas de dita estrutura da cinta (106) (não representadas na figura 1).

Uma tira feita de material de elastomérico (110), comumente conhecida como “mini-costado”, pode opcionalmente estar presente na zona de conexão entre os costado (108) e a banda de rodagem (109), esse mini-costado geralmente sendo obtido pela co-extrusão com a banda de rodagem e
25 permitindo uma melhora na interação mecânica entre a banda de rodagem (109) e os costados (108). Alternativamente, a parte final do costado (108) diretamente cobre a borda lateral da banda de rodagem (109).

No caso de pneus sem câmara, uma camada de borracha (112)

geralmente conhecida como um forro, a qual fornece a impermeabilidade necessária à inchação por ar do pneu, pode também ser fornecida em uma posição interna com relação à lona da carcaça.

O processo para produzir pneu de acordo com a presente invenção pode ser realizado de acordo com as técnicas e usando aparelho que são conhecidas na técnica, conforme descritos, por exemplo, na patente européia EP 199.064 ou na patente americana US 4.872.822 ou US 4.768.937, dito processo incluindo fabricar o pneu bruto, e subseqüentemente moldar e vulcanizar o pneu bruto.

Embora a presente invenção tenha sido ilustrada especificamente em relação a um pneu, outros produtos fabricados elastoméricos reticulados que podem ser produzidos de acordo com a invenção podem ser, por exemplo, correias transportadoras, correias de acionamento, ou mangueiras.

A presente invenção será adicionalmente ilustrada abaixo por meio de um número de exemplos de preparação, que são dados para propósitos puramente indicativos e sem qualquer limitação desta invenção.

EXEMPLO 1-2

Preparação das composições elastoméricas

As composições elastoméricas fornecidas na tabela 1 foram preparadas como se segue (as quantidades dos vários componentes são fornecidas em phr).

Todos os componentes, exceto enxofre e aceleradores (DPG80 e CBS), foram misturados juntos em um misturador interno (modelo Pomini PL 1.6) por cerca de 5 minutos (primeira etapa). Conforme a temperatura alcançou $145\pm 5^{\circ}\text{C}$, o material elastomérico foi descarregado. O enxofre e aceleradores (DPG e CBS), foram então adicionados e mistura foi realizada em um misturador de rolo aberto (segunda etapa).

Tabela 1

Exemplo	1 (*)	2
Primeira etapa		
S-SBR	80	80
IR	20	20
Óxido de zinco	2,5	2,5
Antioxidante	2,0	2,0
Sílica	55	52
Ácido esteárico	2,0	2,0
Óleo aromático	10	10
TESPD	4,4	2,55
Silquest® A-1891	-	1,85
Dellite® 67G	-	3,0
Segunda etapa		
Enxofre	1,2	1,2
DPG80	1,88	1,88
CBS	2,0	2,0

(*): comparativo

S-SBR: solução preparada de copolímero de estireno/1,3-butadieno tendo um teor de vinila de 50% em peso e um teor de estireno de 25% em peso, com relação ao peso total do copolímero (Buna® VLS 5025-0 HM – Lanxess);

IR: cis-1,4-poliisopreno (SKI – Nizhnekamsneftechim Export);

Antioxidante: fenil-p-fenilenodiamina (6-PPD – Akzo Nobel);

Sílica: Zeosil® 1165 MP (Rhodia);

TESPD: bis(3-trietoxisililpropil)disulfeto (Degussa-Huls);

Silquest® A-1891: 3-mercaptopropiltriétoxissilano (GE Silicones);

Dellite® 67G: montmorilonita pertencendo a família esmectita modificada com sal de amônio quaternário (Laviosa Chimica Mineraria S.p.A);

DPG80 (acelerador): difenil guanidina (Rhenogran® DPG80 – Rheim Chemie);

CBS (acelerador): N-ciclohexil-2-benzotiazil-sulfenimida (Vulkacit® CZ/C – Lanxess).

A viscosidade Mooney ML (1+4) a 100°C foi medida de acordo com o padrão ISO 289-1:1994, nas composições elastoméricas reticuladas obtidas conforme descrito acima. Os resultados obtidos são fornecidos na tabela 2.

Ditas composições elastoméricas reticuláveis foram também submetidas a análise reométrica MDR usando um reômetro Monsanto MDR, os testes sendo realizados a 170°C, por 20 minutos, em uma frequência de oscilação de 1.66 Hz (100 oscilações por minuto) e uma amplitude de oscilação de $\pm 0,5$. Os resultados obtidos são fornecidos na tabela 2.

As propriedades mecânicas estáticas assim como dureza em

graus IRHD (a 23°C e a 70°C) de acordo com o padrão ISO 37:1994 foram medidas em amostras das composições elastoméricas acima mencionadas vulcanizadas a 170°C, por 10 minutos. Os resultados obtidos são fornecidos na tabela 2.

5 Tabela 2 também mostra as propriedades mecânicas dinâmicas, medidas usando um dispositivo dinâmico Instron no modo de compressão-tração de acordo com os métodos a seguir. Uma parte de teste da composição elastomérica reticulada (vulcanizada a 170°C, por 10 minutos) tendo uma forma cilíndrica (comprimento = 25 mm; diâmetro =
10 12 mm), compressão-pré-carregada até uma deformação longitudinal a 10% com relação ao comprimento inicial, e mantida na temperatura pré-fixada (10°C, 23°C, 70°C e 100°C) por toda duração do teste, foi submetida a uma tensão sinusoidal dinâmica tendo uma amplitude de $\pm 3,5\%$ com respeito ao comprimento sob pré-carga, com uma frequência de 100 Hz. As
15 propriedades mecânicas dinâmicas são expressas em termos de valores do módulo elástico dinâmico (E') e o tan delta (fator de perda). O valor de tan delta é calculado como uma relação entre o módulo viscoso (E'') e o módulo elástico (E').

Além disso, tabela 2 também mostra o efeito Payne ($\Delta G'$),
20 medido usando um reômetro Monsanto R.P.A 2000. Para esse propósito, espécies de teste cilíndrica com pesos na faixa de 4,5 g a 5,5 g foram obtidas puncionando da composição elastomérica reticulada (vulcanizada a 170°C por 30 minutos), e foram submetidas à medição de (G') a 70°C, frequência de 10 Hz, deformação a 3% e 10%. Os resultados obtidos são fornecidos na tabela
25 2.

Tabela 2 também mostra a abrasão DIN: os dados (expressos em mm^3) correspondem à quantidade de composição elastomérica removida operando sob condições padrão fornecidas em padrão DIN 53516.

Tabela 2

Exemplo	1 (*)	3
Viscosidade Mooney ML (1+4)	80,0	81,1
Análise reométrica MDR (20 min, 70°C)		
TS1	0,97	0,77
TS2	2,49	0,96
T90	8,83	8,90
Propriedades mecânicas estáticas		
Módulo a 100% (CA1) (MPa)	2,05	2,21
Módulo a 300% (CA3) (MPa)	8,08	11,26
CA3/CA1	3,94	5,10
Tensão sob ruptura (MPa)	15,41	13,68
Alongamento sob ruptura (%)	499,5	371,9
Dureza IRHD (23°C)	70,2	60,3
Dureza IRHD (70°C)	63,8	58,7
Propriedades mecânicas dinâmicas (Instron)		
E'(10°C)	13,36	10,97
E'(23°C)	9,01	7,52
E'(70°C)	5,90	5,28
E'(100°C)	5,44	5,03
$\Delta E'$ (10°C-100°C)	7,92	5,94
Tan delta (10°C)	0,614	0,605
Tan delta (23°C)	0,346	0,304
Tan delta (70°C)	0,133	0,105
Tan delta (100°C)	0,115	0,085
Propriedades mecânicas dinâmicas (reômetro R.P.A. 2000)		
$\Delta G'$ (3%-10%) (MPa)	0,44	0,28
Abrasão DIN (mm ³)	145,3	125,1

(*): comparativo.

EXEMPLO 3-4

Preparação das composições elastoméricas

5 As composições elastoméricas fornecidas na tabela 3 foram preparadas como se segue (as quantidades dos vários componentes são fornecidas em phr).

10 Todos os componentes, exceto enxofre e aceleradores (DPG80 e CBS), foram misturados juntos em um misturador interno (modelo Pomini PL 1.6) por cerca de 5 minutos (primeira etapa). Conforme a temperatura alcançou 145±5°C, o material elastomérico foi descarregado. O enxofre e aceleradores (DPG e CBS), foram então adicionados e mistura foi realizada em um misturador de rolo aberto (segunda etapa).

Tabela 3

Exemplo	3 (*)	4
Primeira etapa		
S-SBR	100	100
Óxido de zinco	2,5	2,5
Antioxidante	2,0	2,0
Sílica	60	57
Ácido esteárico	2,0	2,0
Óleo aromático	10	10
TESPD	4,8	4,8
Ácido mercaptoundecanóico	-	1,85
Dellite® 67G	-	3,0
Segunda etapa		
Enxofre	1,2	1,2
DPG80	1,88	1,88
CBS	2,0	2,0

(*): comparativo

S-SBR: solução preparada de copolímero de estireno/1,3-butadieno tendo um teor de vinila de 50% em peso e um teor de estireno de 25% em peso, com relação ao peso total do copolímero (Buna® VLS 5025-0 HM – Lanxess);

Antioxidante: fenil-p-fenilenodiamina (6-PPD – Akzo Nobel);

Sílica: Zeosil® 1165 MP (Rhodia);

TESPD: bis(3-trietoxisililpropil)disulfeto (Degussa-Huls);

Ácido mercaptoundecanóico: (Sigma-Aldrich);

Dellite® 67G: montmorilonita pertencendo a família esmectita modificada com sal de amônio quaternário (Laviosa Chimica Mineraria S.p.A);

DPG80 (acelerador): difenil guanidina (Rhenogran® DPG80 – Rheim Chemie);

CBS (acelerador): N-ciclohexil-2-benzotiazil-sulfenimida (Vulkacit® CZ/C – Lanxess).

A viscosidade Mooney ML (1+4) a100°C foi medida de acordo com o padrão ISO 289-1:1994, nas composições elastoméricas reticuladas obtidas conforme descrito acima. Os resultados obtidos são fornecidos na tabela 4.

Ditas composições elastoméricas reticuláveis foram também submetidas a análise reométrica MDR usando um reômetro Monsanto MDR, os testes sendo realizados a 170°C, por 20 minutos, em uma frequência de oscilação de 1.66 Hz (100 oscilações por minuto) e uma amplitude de oscilação de $\pm 0,5$. Os resultados obtidos são fornecidos na tabela 4.

As propriedades mecânicas estáticas assim como dureza em graus IRHD (a 23°C e a 70°C) de acordo com o padrão ISO 37:1994 foram

medidas em amostras das composições elastoméricas acima mencionadas vulcanizadas a 170°C, por 10 minutos. Os resultados obtidos são fornecidos na tabela 4.

5 Tabela 4 também mostra as propriedades mecânicas dinâmicas, medidas usando um dispositivo dinâmico Instron no modo de compressão-tração de acordo com os métodos a seguir. Uma parte de teste da composição elastomérica reticulada (vulcanizada a 170°C, por 10 min) tendo uma forma cilíndrica (comprimento = 25 mm; diâmetro = 12 mm), compressão-pré-carregada até uma até 10 uma deformação longitudinal a 10% com relação ao comprimento inicial, e mantida na temperatura pré-fixada (10°C, 23°C, 70°C e 100°C) por toda duração do teste, foi submetida a uma tensão sinusoidal dinâmica tendo uma amplitude de $\pm 3,5\%$ com respeito ao comprimento sob pré-carga, com uma frequência de 100 Hz. As propriedades 15 mecânicas dinâmicas são expressas em termos de valores do módulo elástico dinâmico (E') e o tan delta (fator de perda). O valor de tan delta é calculado como uma relação entre o módulo viscoso (E'') e o módulo elástico (E').

20 Além disso, tabela 4 também mostra o efeito Payne ($\Delta G'$), medido usando um reômetro Monsanto R.P.A 2000. Para esse propósito, espécies de teste cilíndrica com pesos na faixa de 4,5 g a 5,5 g foram obtidas puncionando da composição elastomérica reticulada (vulcanizada a 170°C por 30 minutos), e foram submetidas à medição de (G') a 70°C, frequência de 10 Hz, deformação a 3% e 10%. Os resultados obtidos são fornecidos na tabela 25 4.

Tabela 4 também mostra a abrasão DIN: os dados (expressos em mm³) correspondem à quantidade de composição elastomérica removida operando sob condições padrão fornecidas em padrão DIN 53516.

Tabela 4

Exemplo	3 (*)	4
Viscosidade Mooney ML (1+4)	85,5	87,6
Análise reométrica MDR (20 min, 70°C)		
TS1	0,63	1,20
TS2	2,16	1,44
T90	12,45	10,89
Propriedades mecânicas estáticas		
Módulo a 100% (CA1) (MPa)	2,48	2,50
Módulo a 300% (CA3) (MPa)	9,47	10,53
CA3/CA1	3,81	4,21
Tensão sob ruptura (MPa)	12,09	13,57
Alongamento sob ruptura (%)	370,7	414,1
Dureza IRHD (23°C)	74,9	70,6
Dureza IRHD (70°C)	67,0	61,0
Propriedades mecânicas dinâmicas (Instron)		
E'(10°C)	17,36	15,40
E'(23°C)	12,22	10,76
E'(70°C)	7,12	6,57
E'(100°C)	6,35	5,95
$\Delta E'$ (10°C-100°C)	11,01	9,60
Tan delta (10°C)	0,608	0,617
Tan delta (23°C)	0,378	0,383
Tan delta (70°C)	0,161	0,145
Tan delta (100°C)	0,149	0,118
Propriedades mecânicas dinâmicas (reômetro R.P.A. 2000)		
$\Delta G'$ (3%-10%) (MPa)	0,58	0,45
Abrasão DIN (mm ³)	135,7	133,4

(*): comparativo.

EXEMPLO 5-7

Preparação das composições elastoméricas

As composições elastoméricas fornecidas na tabela 5 foram preparadas como se segue (as quantidades dos vários componentes são fornecidas em phr).

Todos os componentes, exceto enxofre e aceleradores (DPG80 e CBS), foram misturados juntos em um misturador interno (modelo Pomini PL 1.6) por cerca de 5 minutos (primeira etapa). Conforme a temperatura alcançou 145±5°C, o material elastomérico foi descarregado. O enxofre e aceleradores (DPG e CBS), foram então adicionados e mistura foi realizada em um misturador de rolo aberto (segunda etapa).

Tabela 5

Exemplo	5(*)	6	7
Primeira etapa			
S-SBR	110	110	110
BR	20	20	20
Óxido de zinco	2,5	2,5	2,5
Antioxidante	2,0	2,0	2,0
Sílica	65	60	60
N375	10	10	10
Ácido esteárico	2,0	2,0	2,0
Óleo aromático	12	12	12
TESPD	5,45	3,6	-
Silquest® A-1891	-	1,85	1,85
Dellite® 67G	-	5,0	5,0
Cera	1,0	1,0	1,0
TMG	1,0	1,0	1,0
Segunda etapa			
CBS	1,4	1,4	1,4
DPG80	2,0	2,0	2,0
Enxofre	1,7	1,7	1,7

(*): comparativo

S-SBR: solução preparada de copolímero de estireno/1,3-butadieno tendo um teor de estireno de 36% em peso e um teor de vinila de 27,5% em peso, com relação ao peso total do copolímero contendo 37,5 phr de óleo aromático (HP752 – Japan Synthetic Rubber);

BR: polibutadieno (Europrene Neocis® - Polimeri Europa);

Antioxidante: fenil-p-fenilenodiamina (6-PPD – Akzo Nobel);

Sílica: Zeosil® 1165 MP (Rhodia);

N375: negro de fumo (Columbain);

TESPD: bis(3-trietoxisililpropil)disulfeto (Degussa-Huls);

Silquest® A-1891: 3-mercaptopropiltriétoxissilano (GE Silicones);

Dellite® 67G: montmorilonita pertencendo a família esmectita modificada com sal de amônio quaternário (Laviosa Chimica Mineraria S.p.A);

Cera: composição de cera microcristalina (Antilux® 654 – Lanxess);

CBS (acelerador): N-ciclohexil-2-benzotiazil-sulfenimida (Vulkacit® CZ/C – Lanxess)

DPG80 (acelerador): difenil guanidina (Rhenogran® DPG80 – Rheim Chemie);

A viscosidade Mooney ML (1+4) a100°C foi medida de acordo com o padrão ISO 289-1:1994, nas composições elastoméricas reticuladas obtidas conforme descrito acima. Os resultados obtidos são fornecidos na tabela 6.

Ditas composições elastoméricas reticuláveis foram também submetidas a análise reométrica MDR usando um reômetro Monsanto MDR, os testes sendo realizados a 170°C, por 20 minutos, em uma frequência de oscilação de 1.66 Hz (100 oscilações por minuto) e uma amplitude de

oscilação de $\pm 0,5$. Os resultados obtidos são fornecidos na tabela 6.

As propriedades mecânicas estáticas assim como dureza em graus IRHD (a 23°C e a 70°C) de acordo com o padrão ISO 37:1994 foram medidas em amostras das composições elastoméricas acima mencionadas vulcanizadas a 170°C, por 10 minutos. Os resultados obtidos são fornecidos na tabela 6.

Tabela 6 também mostra as propriedades mecânicas dinâmicas, medidas usando um dispositivo dinâmico Instron no modo de compressão-tração de acordo com os métodos a seguir. Uma parte de teste da composição elastomérica reticulada (vulcanizada a 170°C, por 10 min) tendo uma forma cilíndrica (comprimento = 25 mm; diâmetro = 12 mm), compressão-pré-carregada até uma até uma deformação longitudinal a 10% com relação ao comprimento inicial, e mantida na temperatura pré-fixada (10°C, 23°C, 70°C e 100°C) por toda duração do teste, foi submetida a uma tensão sinusoidal dinâmica tendo uma amplitude de $\pm 3,5\%$ com respeito ao comprimento sob pré-carga, com uma frequência de 100 Hz. As propriedades mecânicas dinâmicas são expressas em termos de valores do módulo elástico dinâmico (E') e o tan delta (fator de perda). O valor de tan delta é calculado como uma relação entre o módulo viscoso (E'') e o módulo elástico (E').

Além disso, tabela 6 também mostra o efeito Payne ($\Delta G'$), medido usando um reômetro Monsanto R.P.A 2000. Para esse propósito, espécies de teste cilíndrica com pesos na faixa de 4,5 g a 5,5 g foram obtidas puncionando da composição elastomérica reticulada (vulcanizada a 170°C por 30 minutos), e foram submetidas à medição de (G') a 70°C, frequência de 10 Hz, deformação a 3% e 10%. Os resultados obtidos são fornecidos na tabela 2.

Tabela 6 também mostra a abrasão DIN: os dados (expressos em mm^3) correspondem à quantidade de composição elastomérica removida operando sob condições padrão fornecidas em padrão DIN 53516.

Tabela 6

Exemplo	5(*)	6	7
Viscosidade Mooney ML (1+4)	79,2	107,0	87,5
Análise reométrica MDR (20 min, 70°C)			
TS1	0,49	0,67	0,47
TS2	1,35	0,81	0,67
T90	4,48	3,84	4,84
Propriedades mecânicas estáticas			
Módulo a 100% (CA1) (MPa)	2,46	3,15	2,87
Módulo a 300% (CA3) (MPa)	11,29	14,29	15,43
CA3/CA1	4,59	4,54	5,38
Tensão sob ruptura (MPa)	16,52	16,94	17,51
Alongamento sob ruptura (%)	439,9	378,0	359,9
Dureza IRHD (23°C)	76,6	69,2	69
Dureza IRHD (70°C)	65,2	62,8	64,3
Propriedades mecânicas dinâmicas (Instron)			
E'(10°C)	15,69	12,88	11,18
E'(23°C)	11,33	9,58	8,40
E'(70°C)	6,28	5,90	5,94
E'(100°C)	5,70	5,43	5,61
$\Delta E'$ (10°C-100°C)	9,99	7,45	5,57
Tan delta (10°C)	0,591	0,555	0,541
Tan delta (23°C)	0,418	0,365	0,323
Tan delta (70°C)	0,196	0,169	0,146
Tan delta (100°C)	0,143	0,123	0,128
Propriedades mecânicas dinâmicas (reômetro R.P.A. 2000)			
$\Delta G'$ (3%-10%) (MPa)	0,74	0,42	0,60
Abrasão DIN (mm ³)	85,5	75,3	88,5

(*) : comparativo

REIVINDICAÇÕES

1. Pneu, caracterizado pelo fato de que compreende pelo menos um elemento estrutural incluindo um material elastomérico reticulado obtido reticulando uma composição elastomérica reticulável que compreende:

5 (a) 100 phr de pelo menos um polímero elastomérico;
(b) de 0,1 phr a 120 phr de pelo menos uma carga de reforço de sílica;

(c) de 0,1 phr a 10 phr de pelo menos um agente de acoplamento contendo pelo menos um grupo mercapto;

10 (d) de 0,5 phr a 20 phr de pelo menos um material em camada tendo uma espessura de camada individual de 0,01 nm a 30 nm.

2. Pneu de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que dita composição elastomérica reticulável compreende de 20 phr a 90 phr de pelo menos uma carga de reforço de sílica (b).

15 3. Pneu de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que dita composição elastomérica reticulável compreende de 0,5 phr a 8 phr de pelo menos um agente de acoplamento contendo pelo menos um grupo mercapto (c).

20 4. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que dita composição elastomérica reticulável compreende de 2 phr a 10 phr de pelo menos um material em camada (d).

25 5. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que dito pelo menos um material em camada (d) tem uma espessura de camada individual de 0,2 nm a 15 nm.

6. Pneu de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que dito pelo menos um material em camada (d) tem uma espessura de camada individual de 0,5 nm a 2 nm.

7. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações

precedentes, caracterizado pelo fato de que compreende:

- uma estrutura de carcaça de uma forma substancialmente toroidal, tendo bordas laterais opostas associadas com estruturas de talão no lado direito e lado esquerdo respectivas, ditas estruturas de talão compreendendo pelo menos um núcleo da talão e pelo menos uma carga da talão;

- uma estrutura de cinta aplicada em uma posição radialmente externa com relação a dita estrutura da carcaça;

- uma banda de rodagem radialmente sobreposta em dita estrutura de cinta;

- um par de costados aplicado lateralmente em lados opostos com relação a dita estrutura da carcaça;

em que dito elemento estrutural é uma banda de rodagem.

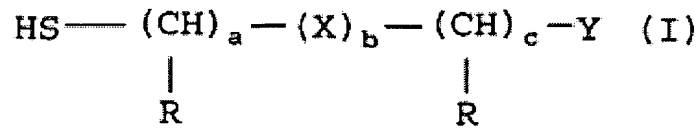
8. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que dito pelo menos um polímero elastomérico (a) é selecionado de polímero elastomérico de dieno (a_1) tendo uma temperatura de transição vítrea abaixo de 20°C.

9. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que dito pelo menos um polímero elastomérico (a) é selecionado de polímeros elastoméricos de uma ou mais mono-olefinas com um co-monômero olefínico ou seus derivados (a_2).

10. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que dita pelo menos uma carga de reforço de sílica (b) é selecionada de: sílica pirogênica, sílica amorfa precipitada, sílica úmida (ácido silícico hidratado), sílica seca (ácido silícico anidro), sílica fumada, silicato de cálcio, ou suas misturas.

11. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que dito pelo menos um agente de acoplamento contendo pelo menos um grupo mercapto (c) é selecionado dos

compostos tendo a fórmula geral (I) a seguir:

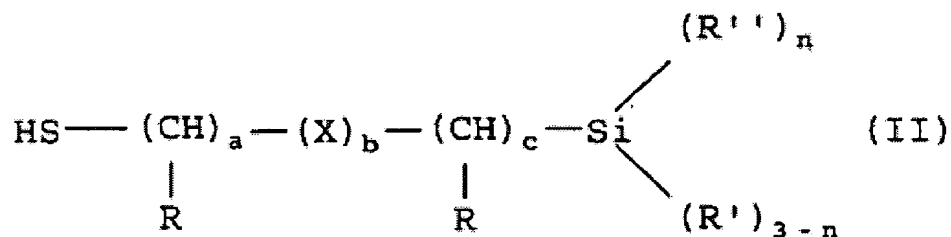


em que:

- a + c é um inteiro de 1 a 36, extremos incluídos;
- R representa um átomo de hidrogênio; um grupo alquila C₁-
5 C₆ linear ou ramificado; um grupo COOH;
- X representa um átomo de oxigênio; um átomo de enxofre; um grupo NH;
- quando X representa um átomo de oxigênio ou um grupo NH, b é 0 ou 1;
- 10 - quando X representa um átomo de enxofre, b é 0, ou um inteiro de 1 a 4, extremos incluídos;
- Y representa um grupo polar o qual é selecionado de: grupos silanos; grupos ácidos, grupos éster; grupos amida; grupos imida; grupos nitro; grupos hidróxi; grupos mercapto; sob condição que, quando Y
15 representa um grupo mercapto, pelo menos um dos substituintes de R é um grupo COOH.

12. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que dito pelo menos um agente de acoplamento contendo pelo menos um grupo mercapto (c) é selecionado de
20 mercaptosilanos, mercaptanas, ou suas misturas.

13. Pneu de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que ditos mercaptosilanos são selecionados de compostos tendo a fórmula geral (II) a seguir:



segundo os quais:

- a, b, c, R e X, têm os mesmos significados como acima revelados;

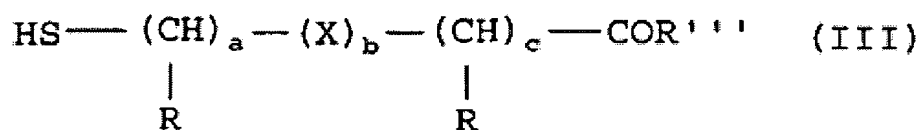
- R'' representa um átomo de halogênio tal como, por exemplo, cloro, bromo, iodo; ou um grupo alcóxi C₁-C₁₀;

- R', o qual pode ser igual ou diferente um do outro, são selecionados de: grupos alquila C₁-C₃₆; grupos arila C₆-C₂₀; grupos alquilarila C₇-C₃₀ ou arialquila; grupos cicloalifáticos C₅-C₃₀;

- n é um inteiro de 1 a 3, extremos incluídos.

10 14. Pneu de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que ditos mercaptosilanos tendo a fórmula geral (II) são: 1-mercaptopentiltriétoxisilano, 2-mercaptopentiltriétoxisilano, 3-mercaptopentiltriétoxisilano, 3-mercaptopentilmetildietoisilano, 2-mercaptopentiltriétilpropoisilano, 18-mercaptopentadecildietoxiclorosilano, ou suas misturas.

15 15. Pneu de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que ditas mercaptanas são selecionadas de compostos tendo a seguinte fórmula geral (III):



em que:

20 - a, b, c, R e X, têm os mesmos significados como acima revelados;

- R''' representa:

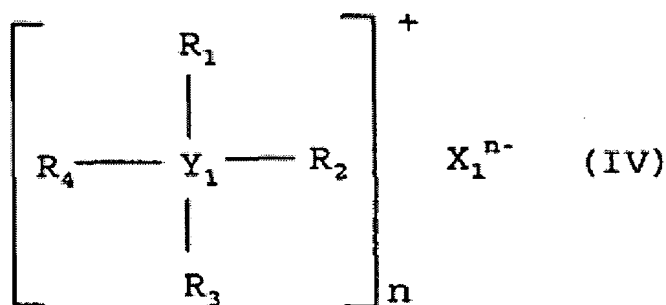
- um grupo OR_a , segundo o qual R_a representa um átomo de hidrogênio; um metal tal como, por exemplo, lítio, sódio, potássio, magnésio, cálcio; um grupo alquila C_1-C_{36} cíclica ou linear ou ramificado; um grupo arila C_6-C_{20} ; um grupo arilalquila ou alquilarila C_7-C_{30} ; um grupo cicloalifático C_5-C_{30} ; um íon amônio;

- um grupo NR_1R_2 , segundo o qual R_1 e R_2 representam um grupo alquila C_1-C_{36} cíclica ou linear ou ramificado; um grupo arila C_6-C_{20} ; um grupo arilalquila ou alquilarila C_7-C_{30} ; um grupo cicloalifático C_5-C_{30} .

16. Pneu de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que ditas mercaptanas tendo a fórmula geral (III) são: ácido tioglicólico, ácido 2-mercaptopropiônico (ácido tiolático), ácido 3-mercaptopropiônico, ácido 4-mercaptobutírico, ácido mercaptoundecanóico, ácido mercaptooctadecanóico, ácido 2-mercaptosuccínico, ácido 3,4-dimercaptosuccínico, ácido 3-(3-mercaptopropilsulfanil)propiônico, ácido 3-(3-mercaptopropiloxi)propiônico, seus sais alcalinos, alcalinos terrosos ou de amônio, ou suas misturas.

17. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que dito pelo menos um material em camada (d) é selecionado de: filosilicatos tais como, por exemplo, esmectitas, por exemplo, montmorilonita, bentonita, nontronita, beidelita, volkonskoita, hectorita, saponita, sauconita, vermiculita, haloisita, sericita, óxidos de aluminato, hidrotalcita, ou suas misturas.

18. Pneu de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que dito pelo menos um material em camada (d) é tratado com pelo menos um agente compatibilizante o qual é selecionado dos sais de fosfônio ou amônio quaternário tendo a seguinte fórmula geral (IV):



em que:

- Y_1 representa N ou P;

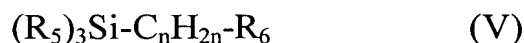
- R_1, R_2, R_3 e R_4 , os quais podem ser iguais ou diferentes um do outro, representam um grupo hidroxialquila ou alquila C_1-C_{20} linear ou ramificado; um grupo hidroxialquenila ou alquenila C_1-C_{20} linear ou ramificado; um grupo $-R_5-SH$ ou $-R_5-NH$ em que R_5 representa um grupo alquilenos C_1-C_{20} linear ou ramificado; um grupo arila C_6-C_{18} ; um grupo alquilarila ou arilalquila C_7-C_{20} ; um grupo cicloalquila C_5-C_{18} , dito grupo cicloalquila possivelmente contendo heteroátomo tal como oxigênio, nitrogênio ou enxofre;

- X_1^{n-} representa um ânion tal como íon cloreto, o íon sulfato ou o íon fosfato;

- n representa 1, 2 ou 3.

19. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que dita composição elastomérica reticulável compreende (e) pelo menos um agente de acoplamento de silano, outro que pelo menos um dito agente de acoplamento contendo pelo menos um grupo mercapto (c).

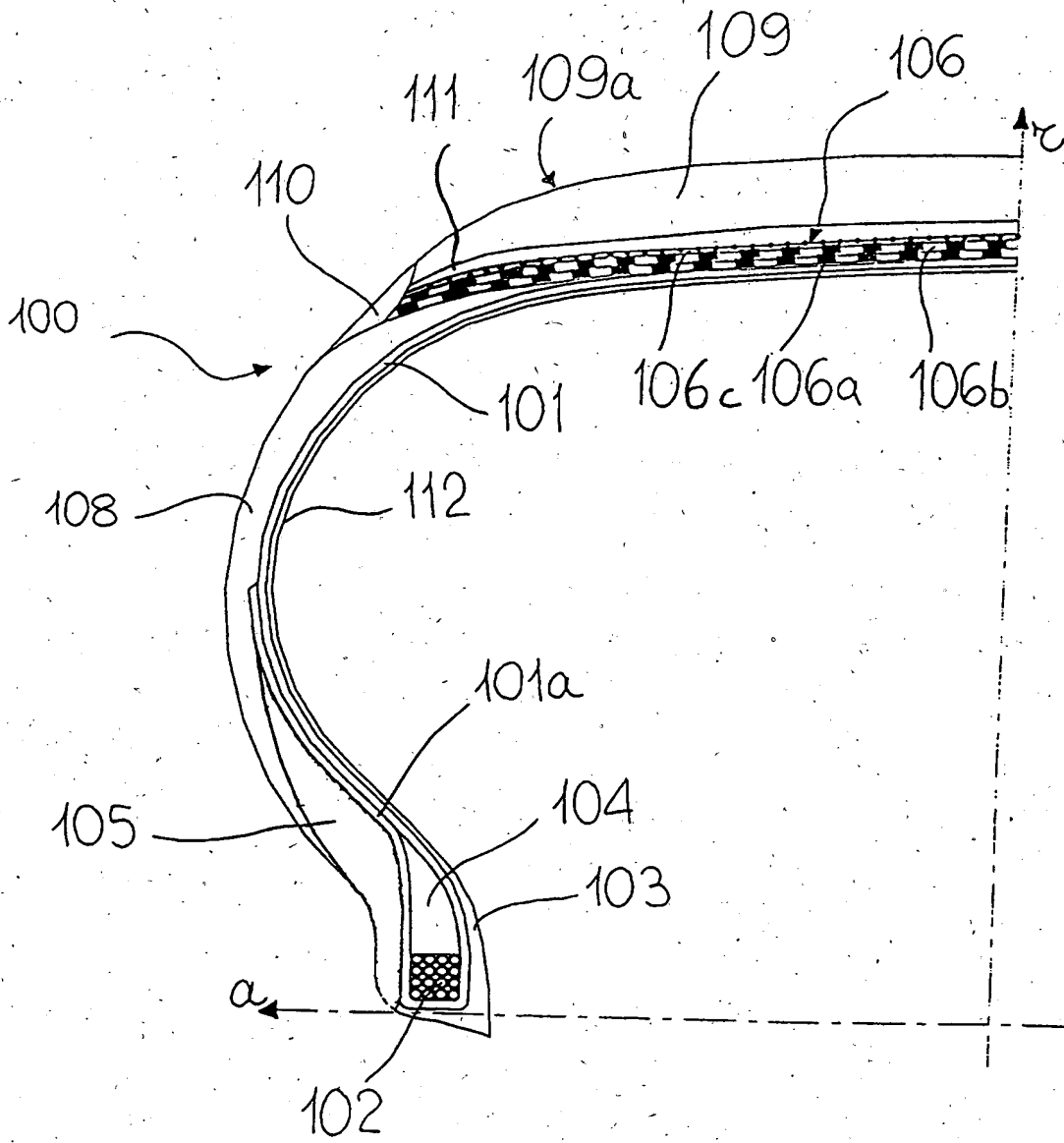
20. Pneu de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que dito agente de acoplamento de silano é selecionado daqueles tendo pelo menos um grupo silano hidrolisável os quais são identificados pela seguinte fórmula geral (V):



em que os grupos R_5 , os quais podem ser iguais ou diferentes

um do outro, são selecionados de: grupos alquila, alcóxi ou arilóxi ou de átomos de halogênio, sob condição que pelo menos um dos grupos R_5 seja um grupo alcóxi ou arilóxi; n é um inteiro de 1 a 6, extremos incluídos; R_6 é um grupo selecionado de: nitroso, amino, epóxido, vinila, imida, cloro, 5 $-(S)_mC_nH_{2n}-Si-(R_5)_3$, ou $-S-COR_5$, em que m e n são inteiros de 1 a 6, extremos incluídos e os grupos R_5 são definidos como acima.

21. Pneu de acordo com a reivindicação 19 ou 20, caracterizado pelo fato de que dito pelo menos um agente de acoplamento de silano (e) está presente na composição elastomérica reticulável em uma 10 quantidade de 0 phr a 10 phr.



RESUMO

"PNEU"

Pneu compreendendo pelo menos um elemento estrutural incluindo um material elastomérico estrutural obtido reticulando uma
5 composição elastomérica reticulável que compreende: (a) 100 phr de pelo menos um polímero elastomérico; (b) de 0,1 phr a 120 phr, preferivelmente de 20 phr a 90 phr de pelo menos uma carga de reforço de sílica; (c) de 0,1 phr a 10 phr, preferivelmente de 0,5 phr a 8 phr, de pelo menos um agente de
10 acoplamento contendo pelo menos um grupo mercapto; (d) de 0,5 phr a 20 phr, preferivelmente de 2 phr a 10 phr, de pelo menos um material em camada tendo uma espessura de camada individual de 0,01 nm a 30 nm, preferivelmente de 0,2 nm a 15 nm, mais preferivelmente de 0,5 nm a 2 nm. Preferivelmente, dito pelo menos um elemento estrutural é uma banda de rodagem.