



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

**(11) PI 0520783-5 B1**

**(22) Data do Depósito: 21/12/2005**

**(45) Data de Concessão: 08/11/2016**



---

**(54) Título:** PNEU, E, MÉTODO DE APLICAÇÃO DA COMPOSIÇÃO COLORIDA

**(51) Int.Cl.:** C08G 18/10; C08G 18/76; C09D 175/06; C08J 7/04; B60C 13/00

**(73) Titular(es):** PIRELLI TYRE S.P.A

**(72) Inventor(es):** FABIO NEGRONI, MAURO PAOLO SOATTO, PAOLO MASSIMINO

“PNEU, E, MÉTODO DE APLICAÇÃO DA COMPOSIÇÃO COLORIDA”

A presente invenção diz respeito a um pneu tendo uma superfície colorida, em particular uma superfície externa colorida.

Mais em particular, a presente invenção diz respeito a um pneu compreendendo pelo menos um elemento estrutural externo, dito pelo menos um elemento estrutural externo sendo pelo menos parcialmente revestido por pelo menos uma camada de revestimento colorida.

As composições coloridas destinadas a cobrir a superfície externa dos pneus já são conhecidas na técnica.

Por exemplo, a Patente dos Estados Unidos US 3.648.748 se refere a um pneu que compreende um pneu de borracha curada tendo aderido a ele um laminado de um poliuretano curado compreendendo uma mistura de reação curada preparada pela reação de um poliisocianato orgânico com um hidrogênio reativo contendo material polimérico tendo um peso molecular de cerca de 700 a cerca de 5000 e uma funcionalidade de hidroxila maior do que 2,0 até cerca de 3,0 selecionada de polímeros terminados em hidroxila do grupo consistindo de polímero e copolímeros de hidrocarbonetos de 1,3-dieno tendo de 4 a 6 átomos de carbono, copolímeros de hidrocarbonetos de 1,3-dieno tendo de 4 a 6 átomos de carbono com estireno, acrilonitrila, acrilato de etila e hidrocarbonetos de 1,3-dieno substituídos por cloro tendo de 4 a 6 átomos de carbono. O pneu é preparado pelo método que compreende (A) limpeza de uma parte da superfície de um pneu de borracha curada a ser revestida com um solvente, (B) revestimento da dita superfície com a mistura de reação de poliuretano líquida e (C) cura da dita mistura de reação para formar uma estrutura compósita. O laminado acima mencionado é dito de ser formado sobre o pneu de borracha curada sem tratamento químico anterior da borracha e fornecer e para fornecer uma superfície decorativa, de proteção ou de identificação ao pneu.

O Pedido de Patente Internacional WO 98/14338 diz respeito a um método de imprimir marcações sobre os artigos de borracha, mais particularmente os pneus, a marcação sendo aplicada por meio de tinta e o artigo de borracha não compreendendo nenhuma cera ou aditivos estabilizantes na parte de marcação, caracterizado pela marcação sendo impressa (por exemplo, por um método de impressão de tampão) e pela tinta que compreende um agente de ligação que é adaptado na mistura de borracha da parte de marcação. Preferivelmente, dita tinta é uma tinta de dois componentes com base em solvente compreendendo de 20 % a 35 % de pigmentos coloridos e/ou de 2 % a 5 % de veículo e/ou de 40 % a 60 % de solvente e/ou de 15 % a 20 % de agente de ligação, dito agente de ligação compreendendo resina de poliuretano e pré-polímero de poliuretano. Preferivelmente, a tinta é curada com isocianatos alifáticos ou aromáticos. O método acima mencionado é dito de dar boa durabilidade da marcação sobre o artigo de borracha. Além disso, mediante a eliminação da cera ou aditivos estabilizantes, não existe nenhum risco do pneu ou marcação na parte de marcação se tornar descolorido.

O Pedido de Patente dos Estados Unidos 2004/0050471 diz respeito a um pneu tendo uma superfície de borracha externa com base pelo menos em parte nos elastômeros de dieno essencialmente insaturados, dita superfície de borracha externa coberta com um revestimento colorido ligado a ela, dito revestimento colorido tendo pelo menos uma camada em contato com o ar e incluindo uma composição que compreende:

- (1) um poliuretano em maior proporção; e
- (2) flocos de alumínio em uma quantidade entre 20 e 150 partes de flocos por cem partes de poliuretano seco (phr);

em que o poliuretano é produzido a partir de um polioliol selecionado do grupo consistindo de poliéteres alifáticos, poliésteres alifáticos, poliéteres tendo uma cadeia principal que é semi-aromática e

poliésteres tendo uma cadeia principal que é semi-aromática; e a ligação entre o elastômero e o revestimento colorido resulta da interação do poliuretano e das funções polares sobre o elastômero. De fato, dita composição é disposta sobre o pneu vulcanizado após tratamento da superfície do pneu para fornecer

5 funções polares reativas. O revestimento colorido acima mencionado é dito de inibir a degradação devido à oxidação e ozônio e grandemente limita a migração dos antioxidantes em direção à superfície do pneu, permitindo a composição de borracha reter sua cor. Além disso, o revestimento impede a migração das ceras em direção à superfície por um efeito de barreira, desse

10 modo evitando a eflorescência e retendo sua aparência superficial.

O Pedido de Patente dos Estados Unidos 2004/0055680 se refere a um pneu tendo uma superfície de borracha externa com base pelo menos em parte nos elastômeros de dieno essencialmente insaturados, dita superfície de borracha externa coberta com um revestimento colorido ligado a

15 esta, dito revestimento colorido tendo pelo menos uma camada em contato com o ar e incluindo uma composição que compreende:

(1) um poliuretano em maior proporção; e

(2) flocos de mica em uma quantidade entre 10 e 80 partes de flocos por cem partes de poliuretano seco (phr);

20 em que o poliuretano é produzido a partir de um polioli selecionado do grupo consistindo de poliéteres alifáticos, poliésteres alifáticos, poliéteres tendo uma cadeia principal que é semi-aromática e poliésteres tendo uma cadeia principal que é semi-aromática; e a ligação entre o elastômero e o revestimento colorido resulta da interação do poliuretano e

25 das funções polares sobre o elastômero. De fato, dita composição é disposta sobre o pneu vulcanizado após tratamento da superfície do pneu para fornecer funções polares reativas. O revestimento colorido acima mencionado é dito de inibir a degradação devido à oxidação e ozônio e grandemente limita a migração dos antioxidantes em direção à superfície do pneu, permitindo a

composição de borracha reter sua cor. Além disso, o revestimento impede a migração das ceras em direção à superfície por um efeito de barreira. desse modo evitando a eflorescência e retendo sua aparência superficial.

5 De acordo com o Requerente, as composições coloridas descritas acima podem ter algumas desvantagens.

Por exemplo, o Requerente tem observado que a aplicação de misturas de reação líquidas de poliuretano (isto é, uma mistura de reação líquida que compreende um poliisocianato orgânico e um material polimérico contendo átomos de hidrogênio reativos) na superfície do pneu vulcanizado  
10 que deve ser revestido, pode causar a liberação de dióxido de carbono que pode levar à formação de defeitos sobre a superfície revestida com uma conseqüente aparência inferior da mesma. Por outro lado, o Requerente tem observado que o uso de composições coloridas compreendendo poliuretanos pode apresentar problemas de descoloração devido à migração superficial de  
15 antioxidantes, antiozonizantes e ceras geralmente presentes nas composições elastoméricas, em particular naquelas usadas na fabricação de pneu. Além do mais, dificuldades foram encontradas em obter boa aderência entre as composições coloridas compreendendo poliuretanos e a superfície do pneu vulcanizado a ser revestido.

20 O Requerente tem enfrentado o problema de fornecer uma composição colorida que pode ser aplicada na superfície de um pneu vulcanizado que supera todas as desvantagens acima apresentadas.

O Requerente tem agora observado que é possível superar as desvantagens apresentadas acima mediante o uso de uma composição colorida  
25 que compreende pelo menos um composto polimérico reticulado obtido da reação de pelo menos um poliuretano termoplástico com pelo menos um poliisocianato, pelo menos um composto polimérico termoplástico tendo uma temperatura de transição vítrea maior do que ou igual a 20 °C, e pelo menos um agente colorante. Dita composição colorida permite formar uma camada

de revestimento colorida que é flexível e fortemente se adere à superfície do pneu vulcanizado sem tratamento químico anterior de dita superfície. Além do mais, o comportamento semelhante a borracha de dita camada de revestimento colorida torna possível resistir a todas as deformações experimentadas após a fabricação do pneu e, em particular, após a sua inflação e seu uso posterior. Além do mais, dita camada de revestimento colorida não apresenta problemas de descoloração. Além disso, dita camada de revestimento colorida apresenta uma boa aparência (isto é, a formação de defeitos durante a aplicação de dita composição colorida na superfície do pneu vulcanizado é evitada).

De acordo com um primeiro aspecto, a presente invenção diz respeito a um pneu compreendendo pelo menos um elemento estrutural externo, em que dito pelo menos um elemento estrutural externo é pelo menos parcialmente revestido por pelo menos uma camada de revestimento colorida incluindo uma composição colorida que compreende:

(a) de 5 % em peso a 50 % em peso, preferivelmente de 15 % em peso a 30 % em peso, com respeito ao peso total da composição colorida seca, de pelo menos um composto polimérico reticulado obtido pela reação de (a<sub>1</sub>) pelo menos um poliuretano termoplástico com (a<sub>2</sub>) pelo menos um poliisocianato;

(b) de 10 % em peso a 80 % em peso, preferivelmente de 30 % em peso a 70 % em peso, com respeito ao peso total da composição colorida seca, de pelo menos um composto polimérico termoplástico tendo uma temperatura de transição vítrea mais elevada do que ou igual a 20 °C, preferivelmente de 30 °C a 150 °C, mais preferivelmente de 45 °C a 100 °C;

(c) de 3 % em peso a 50 % em peso, preferivelmente de 4 % em peso a 30 % em peso, com respeito ao peso total da composição colorida seca, de pelo menos um agente colorante.

De acordo com uma forma de realização preferida, o pneu

compreende:

- uma estrutura de carcaça de uma forma substancialmente toroidal, tendo bordas laterais opostas associadas com as respectivas estruturas de talão direita e esquerda, ditas estruturas de talão compreendendo  
5 pelo menos um núcleo de talão e pelo menos uma carga de talão;

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

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

10 - um par de costados aplicados lateralmente sobre os lados opostos com respeito à dita estrutura de carcaça;

em que dito pelo menos um elemento estrutural externo é pelo menos um de ditos costados.

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

(a) de 5 % em peso a 50 % em peso, preferivelmente de 15 % em peso a 30 % em peso, com respeito ao peso total da composição colorida seca, de pelo menos um composto polimérico reticulado obtido pela reação de  
(a<sub>1</sub>) pelo menos um poliuretano termoplástico com (a<sub>2</sub>) pelo menos um  
20 poliisocianato;

(b) de 10 % em peso a 80 % em peso, preferivelmente de 30 % em peso a 70 % em peso, com respeito ao peso total da composição colorida seca, de pelo menos um composto polimérico termoplástico tendo uma temperatura de transição vítrea mais elevada do que ou igual a 20 °C,  
25 preferivelmente de 30 °C a 150 °C, mais preferivelmente de 45 °C a 100 °C;

(c) de 3 % em peso a 50 % em peso, preferivelmente de 4 % em peso a 30 % em peso, com respeito ao peso total da composição colorida seca, de pelo menos um agente colorante.

Para o propósito da presente invenção descrição e das

reivindicações que seguem, exceto onde de outra maneira indicada, todos os números que expressam quantias, quantidades, porcentagens, e assim por diante, devem ser compreendidos como sendo modificados em todos os exemplos pelo termo “cerca de”. Também, todas as faixas incluem qualquer  
5 combinação dos pontos máximos e mínimos divulgados e incluem quaisquer faixas intermediárias, que podem ou não podem ser aqui especificamente enumeradas.

De acordo com uma forma de realização preferida, dito poliuretano termoplástico ( $a_1$ ) possui uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ )  
10 mais baixa do que ou igual a  $-10\text{ }^\circ\text{C}$ , preferivelmente de  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  a  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ .

De acordo com uma outra forma de realização preferida, dito poliuretano termoplástico ( $a_1$ ) possui um ponto de amolecimento de  $25\text{ }^\circ\text{C}$  a  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , preferivelmente de  $30\text{ }^\circ\text{C}$  a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .

De acordo uma outra forma de realização preferida, dito poliuretano termoplástico ( $a_1$ ) possui uma temperatura de cristalização fria de  
15  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  a  $+10\text{ }^\circ\text{C}$ , preferivelmente de  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  a  $+0\text{ }^\circ\text{C}$ .

Dita temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), dito ponto de amolecimento e dita temperatura de cristalização fria, onde medidas pela análise de DSC (Calorimetria de Varredura Diferencial): outros detalhes a  
20 cerca de dita análise serão fornecidos nos exemplos que seguem.

De acordo com uma forma de realização preferida, dito poliuretano termoplástico ( $a_1$ ) possui uma Viscosidade Padrão, medida em  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , de  $500\text{ mPa}\cdot\text{s}$  a  $2000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ , preferivelmente de  $1000\text{ mPa}\cdot\text{s}$  a  $1500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ .

Dita viscosidade padrão foi medida como uma solução a  $15\%$   
25 de dito poliuretano termoplástico ( $a_1$ ) em metil etil cetona (MEK).

De acordo com uma forma de realização preferida, dito poliuretano termoplástico ( $a_1$ ) pode ser selecionado de poliuretanos reticuláveis obtidos pela reação de um ou mais polióis com um ou mais poliisocianatos orgânicos. Como aqui usado, o termo “reticulável” significa

que o polímero possui grupos funcionais capazes de reagir com um agente de reticulação.

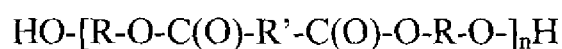
Preferivelmente, dito poliuretano termoplástico (a<sub>1</sub>) possui grupos hidroxila pendentos livres para reação com um agente de reticulação, embora outros grupos funcionais são possíveis para a reticulação tais como, por exemplo, grupos de isocianato, ou grupos de carboxila. Ditos grupos funcionais são não protegidos (isto é, desbloqueados), de modo a permitir reticulação.

Uma variedade de polióis pode ser utilizada na preparação do poliuretano termoplástico (a<sub>1</sub>). Também a mistura de polióis pode ser utilizada. O termo “polióis” como aqui usado se refere aos álcoois poliídricos contendo dois ou mais grupos hidroxila. O polioli preferivelmente possui uma funcionalidade de hidroxila de 2-4 (isto é, dióis, trióis, tetraóis). Mais preferivelmente, o polioli é um dioli, embora os polióis funcionais superiores tais como, por exemplo, trióis ou tetraóis, podem ser usados em combinação com um dioli. O mais preferível, o polioli é um dioli ou uma mistura de dióis.

O polioli pode ser um polioli de poliéter tal como, por exemplo, politetrametileno glicol, ou polipropileno glicol; um poliéster glicol tal como, por exemplo, o produto de reação de ácido adípico e neopentil glicol, ou de anidrido fático e hexanodiol; um polioli acrílico; ou misturas destes.

De acordo com uma forma de realização preferida, o polioli é um poliéster polioli terminado por hidroxila preparado pela policondensação de um ácido dicarboxílico alifático ou aromático e um excesso molar de um glicol alifático.

De acordo com uma outra forma de realização preferida, o polioli é um poliéster dioli terminado por hidroxila da seguinte fórmula:



em que R é um grupo alifático tendo de 2 a 10 átomos de carbono, R' é um grupo alifático ou aromático tendo até 14 átomos de

carbono, e n é pelo menos 2. Este poliéster diol é tipicamente formado de um ou mais tipos de ácidos/ésteres alifáticos ou aromáticos e um ou mais tipos de dióis alifáticos. Por exemplo, um poliéster diol da fórmula acima pode ser preparado de um ácido ou éster aromático tal como, por exemplo, ácido isoftálico, isoftalato de dimetila, ou mistura destes, e um diol tal como, por exemplo, neopentil glicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-cicloexano dimetanol, ou mistura destes. Se um material tanto aromático quanto alifático for usado, o percentual em peso do material aromático é geralmente menor do que aquele do material alifático.

10 O poliéster diol, ou outro polioliol adequado, preferivelmente possui um peso equivalente de hidroxila de 90 a 5000, mais preferivelmente de 200 a 3000, e o mais preferível de 250 a 2000. O poliéster diol, ou outro polioliol adequado, preferivelmente possui um número de ácido não maior do que 1,0, e mais preferivelmente não maior do que 0,7. O número de ácido  
15 pode ser determinado de acordo com ASTM Standard D4662-93.

Exemplo de um poliéster diol que pode ser usado de acordo com a presente invenção e é disponível comercialmente é o produto conhecido sob o nome comercial de Fomrez® 8056-146 da Witco Corp. Esta resina é suposta de conter neopentil glicol em aproximadamente 26 % em peso, 1,6-hexanodiol em aproximadamente 29 % em peso, ácido/éster adípico em aproximadamente 33 % em peso, e ácido/éster isoftálico em aproximadamente 12 % em peso. Outros poliésteres dióis são comercialmente disponíveis sob o nome comercial de Fomrez® 55-112 (suposto de conter aproximadamente 47 % em peso de neopentil glicol e aproximadamente 53 %  
20 de ácido/éster adípico) e Fomrez® 8066-120 (suposto de conter aproximadamente 49 % em peso de hexanodiol, aproximadamente 33 % em peso de ácido/éster adípico, e aproximadamente 18 % em peso de ácido/éster isoftálico) da Witco Corp, assim como Lexorez® da Inolex Chemical Company, ou Rucoflex® da Ruco Polymer Corp. Deve ficar entendido que as  
25

misturas de tais dióis podem ser usadas na preparação do poliuretano termoplástico ( $a_1$ ) usado de acordo com a presente invenção.

Alternativamente, uma variedade de trióis pode ser utilizada na preparação de dito poliuretano termoplástico ( $a_1$ ).

5 De acordo com uma forma de realização preferida, dito trióis podem ser selecionados de poliéter trióis tais como, por exemplo, óxido triol de polipropileno, poliéster trióis diferentes de policaprolactona trióis, e trióis simples tais como, por exemplo, trimetilolpropano, glicerol, ou misturas destes. Preferivelmente os grupos hidroxila no triol são primários de modo a  
10 facilitar a reticulação do polímero resultante.

Exemplos de trióis que podem ser usados de acordo com a presente invenção e são comercialmente disponíveis são os produtos conhecidos sob o nome comercial de Fomrez® 1066 (trimetilolpropano, hexanodiol e adipato) da Witco Corp., Tone® 0305 (um policaprolactona triol) da Union Carbide Corp., Rucoflex® F-2311 da Ruço Polymer Corp.  
15 Deve ficar entendido que estes materiais podem ser usados como misturas com outros polióis para obter uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de menos do que 0 °C.

Outros polióis de poliéster são disponíveis da Bayer sob o  
20 nome comercial de Desmophen®. Por exemplo, Desmophen® 670 BA é disponível como uma solução em acetato de n-butila (80 % de sólidos). Acredita-se ser derivado de uma mistura que compreende ácido isoftálico, 1,6-hexanodiol, trimetilol propano, ácido ftálico e/ou anidrido ftálico, e é caracterizado com tendo um peso equivalente de 500, um número de ácido de  
25 no máximo 2,0, e um número de hidroxila de 104 a 112.

Álcoois tetrafuncionais ou superiores tais como pentaeritritol podem também ser polióis úteis. Se um triol e poliol funcional superior forem usados, a estequiometria NCO:OH necessitará ser ajustada conseqüentemente, embora isto seja compreendido por qualquer pessoa versada na técnica.

Uma ampla variedade de polímeros de poliisocianatos pode ser utilizada na preparação de dito poliuretano ( $a_1$ ). Como aqui usado, o termo “poliisocianatos” significa qualquer composto orgânico que tenha dois ou mais grupos de isocianato reativos (-NCO) em uma molécula única que pode ser alifática, alicíclica, aromática, ou misturas destas. Esta definição inclui diisocianatos, triisocianatos, tetraisocianatos, ou misturas destes. Preferivelmente, os diisocianatos são utilizados. Estes grupos de isocianato podem ser ligados aos grupos aromáticos ou cicloalifáticos. Mais preferivelmente, os isocianatos alifáticos, incluindo isocianatos cicloalifáticos, são usados para melhorar o desgaste e eliminar o amarelamento. Os diisocianatos úteis incluem, mas não são limitados a eles, aqueles selecionados do grupo consistindo de bis(4-isocianatocicloexil)metano ( $H_{12}$  MDI, disponível da Bayer Corp.), diisocianato de difenilmetano (MDI, disponível da Bayer Corp.), diisocianato de isoforona (IPDI, disponível da Huels América), 2,4-diisocianato de tolueno (TDI, disponível da Aldrich Chemical Co.), diisocianato de hexametileno (HDI, disponível da Aldrich Chemical Co.), diisocianato de m-tetrametilxileno (TMXDI, disponível da Aldrich Chemical Co.), diisocianato de 1,3-fenileno. É também observado que as misturas dos diisocianatos apresentados acima podem também ser usadas.

A estequiometria da reação de poliuretano se baseia em uma relação de equivalentes de isocianato para equivalentes de poliálcool (relação de NCO:OH). A relação de NCO:OH preferível total para o poliuretano é menor do que 1:1 para levar em conta os grupos hidroxila residuais no poliuretano resultante. Mais preferivelmente, a relação de NCO:OH é de 0,8:1 a 1:1, ainda mais preferivelmente, a relação de NCO:OH é de 0,9:1 a 1:1. Ficará entendido por qualquer pessoa versada na técnica que esta relação variará dependendo da seqüência sintética quando se usa triálcool(óis) e/ou tetral(óis). Isto é executado tipicamente mediante a variação da quantidade de isocianato

tal que a formação de gel é evitada e um produto solúvel é obtido.

Um catalisador pode ser adicionado na mistura de reação de poliols e poliisocianato(s) para promover a reação. Os catalisadores para a reação de compostos contendo poliisocianato e hidrogênio ativo são bem conhecidos na técnica. Exemplos de ditos catalisadores podem ser observados, por exemplo, na Patente dos Estados Unidos US 4.495.061. Os catalisadores preferidos incluem compostos organometálicos e aminas. Os compostos organometálicos podem ser compostos de organoestanho tais como dilaurato de dimetilestano, dilaurato de dibutilestano e dimercaptídeo de dibutilestano. O catalisador preferido é dilaurato de dibutilestano. O catalisador é usado em uma quantidade eficaz para promover a reação. Preferivelmente, é utilizado em uma quantidade de 0,01 % em peso a 2 % em peso, preferivelmente de 0,01 % em peso a 0,03 % em peso, com respeito ao peso total de sólidos.

Ditos poliuretanos termoplásticos ( $a_1$ ) podem ser preparados na presença ou ausência de um solvente. Preferivelmente, é preparado na presença de um ou mais solventes orgânicos. Exemplos de solventes adequados incluem, mas não são limitados a eles, cetona de metil etila, acetato de amila, benzeno, tolueno, butanona, acetato de butóxi etoxietila, acetato de 2-etoxietila, ciclohexanona, dioxano, 4-metil-2-pentanona, tetraidrofurano, benzeno, tolueno, xileno, ou misturas destes. A cetona de metil etila é particularmente preferida. A mistura de reação de poliuretano preferivelmente inclui de 30 % em peso a 75 % em peso, mais preferivelmente de 40 % em peso a 55 % em peso, de sólidos totais.

De acordo com uma forma de realização preferida, dito poliuretano termoplástico ( $a_1$ ) é selecionado de poliuretanos de poliéster terminados por hidroxila.

Exemplos de poliuretanos termoplásticos ( $a_1$ ) que podem ser usados de acordo com a presente invenção e são comercialmente disponíveis

são os produtos Irostick® da Huntsman Polyurethanes.

Como relatado acima, de modo a obter o composto polimérico reticulado (a) acima apresentado, pelo menos um poliisocianato ( $a_2$ ) pode ser usado.

5 De acordo com uma forma de realização preferida, dito poliisocianato ( $a_2$ ) pode ser selecionado a partir dos poliisocianatos acima apresentados. Os poliisocianatos aromáticos são particularmente preferidos.

Exemplos de poliisocianatos ( $a_2$ ) que podem ser usados de acordo com a presente invenção e são comercialmente disponíveis são os  
10 produtos Irodur® E 462 da Huntsman Polyurethanes, ou Desmodur® MT da Bayer.

Na reação de reticulação a relação molar do grupo de hidroxila do poliuretano termoplástico ( $a_1$ ) e dos grupos de isocianato do poliisocianato ( $a_2$ ) pode ser diferente.

15 Por exemplo, quando um poliuretano de poliéster terminado por hidroxila for usado como o poliuretano termoplástico ( $a_1$ ) e um poliisocianato ( $a_2$ ) for usado como o agente de reticulação, a relação molar do grupo de hidroxila do poliuretano de poliéster terminado por hidroxila para o grupo de isocianato do poliisocianato é preferivelmente de 1:10 a 10:1, mais  
20 preferivelmente de 1,1:1 a 2:1.

Um catalisador pode também ser adicionado para promover a reação de reticulação. Os catalisadores adequados podem ser selecionados daqueles acima apresentados.

A reação de reticulação pode ser realizada em uma  
25 temperatura de 20 °C a 120 °C, durante um tempo de 10 minutos a 72 horas.

Por exemplo, a reticulação pode ser realizada pelo aquecimento do poliuretano termoplástico ( $a_1$ ) e do poliisocianato ( $a_2$ ) em uma temperatura de 50 °C a 120 °C, preferivelmente de 40 °C a 80 °C, durante um tempo de 10 minutos a 6 horas, preferivelmente de 30 minutos a 2 horas.

Alternativamente, a reação de reticulação pode ser realizada em temperatura ambiente (23 °C), durante um tempo de 24 horas a 72 horas, preferivelmente de 26 horas a 48 horas.

5 Preferivelmente, de modo a evitar um aumento excessivo da viscosidade da composição colorida antes da aplicação da mesma sobre a superfície a ser revestida, a mistura do poliuretano termoplástico (a<sub>1</sub>) e o poliisocianato (a<sub>2</sub>) é realizada em não mais do que 48 horas, preferivelmente de 5 minutos a 24 horas, antes da etapa de aplicação de dita composição colorida na superfície a ser revestida.

10 A reação de reticulação acima pode ser realizada ou antes da adição dos componentes (b) e (c) na composição colorida, ou após a adição dos componentes (b) e (c) na composição colorida. Preferivelmente, a reação de reticulação acima é realizada após a adição dos componentes (b) e (c) na composição colorida.

15 Preferivelmente, a reação de reticulação acima é realizada após a etapa de aplicação de dita composição colorida na superfície a ser revestida.

20 De acordo com uma forma de realização preferida, dito composto polimérico termoplástico (b) contém grupos hidroxila em sua molécula, ditos grupos hidroxila estando presente em uma quantidade mais elevada do que ou igual a 1 % em peso, preferivelmente de 1,5 % em peso a 20 % em peso, com respeito ao peso total do composto polimérico termoplástico (b).

Ditos grupos hidroxila podem estar presentes tanto na cadeia principal do composto polimérico termoplástico quanto na sua cadeia lateral.

25 De acordo com uma outra forma de realização preferida, dito composto polimérico termoplástico (b) é selecionado de:

(b<sub>1</sub>) copolímeros de cloreto de vinila;

(b<sub>2</sub>) policetonas hidrogenadas;

ou misturas destes.

De acordo com uma forma de realização preferida, ditos copolímeros de cloreto de vinila ( $b_1$ ) podem ser selecionados de copolímeros de cloreto de vinila com pelo menos um outro comonômero de vinila.

O termo copolímero como aqui usado inclui copolímeros de cloreto de vinila com dois ou mais comonômeros, e assim inclui terpolímeros.

Preferivelmente, os copolímeros de cloreto de vinila ( $b_1$ ) podem ser preparados mediante a copolimerização de cloreto de vinila com pelo menos um comonômero de vinila que pode ser selecionado de: acetato de vinila, álcool vinílico, acetato de 2-propenila, ácido acrílico, ésteres de ácido acrílico (tais como, por exemplo, metacrilato de metila, acrilato de 2-hidroxiopropila, metacrilato de glicidila), éter de isobutil vinílico, ácido maleico, estearato de vinila, acrilamida, ácido vinil sulfônico, cloreto de vinilideno, ou misturas destes.

Os copolímeros de cloreto de vinila/ éster de ácido acrílico, copolímeros de vinila/acetato de vinila, ou misturas destes, são particularmente preferidos.

Ditos copolímeros de cloreto de vinila ( $b_1$ ) podem ainda conter grupos funcionais carboxílicos e/ou de epóxi em sua molécula.

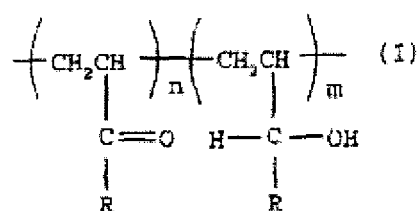
Alternativamente, ditos copolímeros de cloreto de vinila ( $b_1$ ) compreendem terpolímeros de cloreto de vinila, um outro composto de vinila tal como acetato de vinila, e um ácido ou éster carboxílico ou policarboxílico insaturado. Alguns exemplos de terpolímeros úteis incluem terpolímeros de cloreto de vinila/acetato de vinila/ácido maleico, terpolímeros de cloreto de vinila/acetato de vinila/ácido acrílico, terpolímeros de cloreto de vinila/acetato de vinila/ácido crotônico, ou misturas destes.

Ditos copolímeros de cloreto de vinila ( $b_1$ ) podem ser obtidos comercialmente ou podem ser sintetizados por uma polimerização iniciada de radical livre de cloreto de vinila, pelo menos um outro comonômero de vinila e, opcionalmente, pelo menos um ácido ou éster carboxílico ou

policarboxílico insaturado.

Exemplos de copolímeros de cloreto de vinila ( $b_1$ ) que podem ser usados de acordo com a presente invenção e são comercialmente disponíveis são os produtos de Vinnol® da Waker.

5 De acordo com uma forma de realização preferida ditas policetonas hidrogenadas ( $b_2$ ) podem ser selecionadas de compostos tendo a seguinte fórmula geral (I):



em que

- os grupos R, que podem ser iguais ou diferentes um do outro, representam um grupo de alquila  $C_1$ - $C_{20}$  linear ou ramificado; um grupo de arila  $C_6$ - $C_{18}$ ;
- a relação  $n:m$  é de 0,1:1 a 1:1, preferivelmente de 0,3:1 a 0,5:1.

15 Exemplos de compostos tendo a fórmula geral (I) que podem ser usados de acordo com a presente invenção são: poli(vinil metil cetona) hidrogenada, poli(vinil butil cetona) hidrogenada, poli(vinil fenil cetona) hidrogenada, poli(vinil naftil cetona) hidrogenada, ou misturas destes. A poli(vinil fenil cetona) hidrogenada é particularmente preferida.

20 De acordo com uma forma de realização preferida, dito agente de coloração (c) pode ser selecionado de: óxido de ferro, dióxido de titânio, mica, borossilicato de cálcio sódio, metais em pó tais como alumínio ou cobre em pó, pastas de metal tais como pastas de alumínio, pigmentos contendo constituinte orgânico, pigmentos contendo constituinte inorgânico, pigmentos contendo constituinte fluorescente, pigmentos contendo constituinte fosforescente, pigmentos contendo constituinte luminescente, pigmentos  
25 absorventes de ultravioleta, pigmentos contendo constituinte mineral, óxidos

vítreos amorfos, poliacrilatos, flocos de metal, pigmentos refletivos, ou misturas destes.

5 A seleção do agente colorante (c) variou com base na escolha e intensidade de cor da cor que se deseja conceder sobre a superfície a ser revestida.

Exemplos de agente colorante (c) que podem ser usados de acordo com a presente invenção e são comercialmente disponíveis são os produtos Offset® FM/4500 (pasta de alumínio) da Schlenk, ou Hostaperm Blue® BT-617-D (pigmento azul) da Clariant.

10 As cargas de reforço tais como, por exemplo, negro de fumo ou sílica, podem ser adicionadas na composição colorida acima apresentada para conceder outras propriedades à dita composição colorida, contanto que a cor da carga não modifique ou adversamente mude a coloração desejada da composição colorida. A presença de negro de fumo em proporção muito  
15 pequena, isto é, alguns phr [phr = partes per cem partes de poliuretano termoplástico ( $a_1$ )], permite-se obter uma cor com uma aparência mais escura, especialmente com pigmentos vermelhos, azuis ou verdes.

A composição colorida apresentada acima pode ser aplicada na superfície do elemento estrutural externo de um pneu vulcanizado.  
20 Preferivelmente, como relatado acima, a reação de reticulação entre o poliuretano termoplástico ( $a_1$ ) e o poliisocianato ( $a_2$ ) é realizada após a aplicação de dita composição colorida na superfície do elemento estrutural externo de um pneu vulcanizado.

O método de aplicação de dita composição colorida na  
25 superfície do elemento estrutural externo de um pneu vulcanizado compreende as seguintes etapas:

(i) limpeza de uma parte da superfície a ser revestida com um solvente;

(ii) revestimento de dita superfície com a composição colorida

acima apresentada;

(iii) secagem de dita composição colorida para se obter uma camada de revestimento colorida.

5 Preferivelmente, o solvente usado na etapa (i) pode ser selecionado de: cetonas tais como, por exemplo, acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, álcoois tais como, por exemplo, metanol, etanol, isopropanol, butanol; hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos tais como, por exemplo, pentano, hexano, benzeno, tolueno; ou mistura destes.

10 A etapa apresentada acima (ii) pode ser realizada com as técnicas conhecidas no ofício tais como, por exemplo, mediante pintura, escovação, pulverização, laminação, imersão, raspagem, impressão de tampão.

A etapa divulgada acima (iii) pode ser realizada em diferentes meios.

15 Por exemplo, a etapa relatada acima (iii) pode ser realizada em temperatura ambiente (23 °C), durante um tempo 24 horas a 72 horas, preferivelmente de 26 horas a 48 horas.

20 Alternativamente, a etapa relatada acima (iii) pode ser realizada mediante o aquecimento do pneu vulcanizado em uma temperatura de 50 °C a 120 °C, preferivelmente de 40 °C a 80 °C, durante um tempo de 10 minutos a 6 horas, preferivelmente de 30 minutos a 2 horas.

Durante dita etapa (iii), a reticulação do composto polimérico (a) é obtida.

25 Dependendo dos meios usados para depositar a composição colorida, a espessura da camada de revestimento colorida formada após a secagem de dita composição colorida pode ser variada. Bons resultados são obtidos com uma camada seca de revestimento colorido tendo uma espessura mais elevada do que ou igual a 20 µm.

No entanto, a espessura desejada pode variar de acordo com a

superfície onde a composição colorida é aplicada.

Por exemplo, uma espessura de 20  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$  pode ser suficiente nos costados do pneu assim como uma espessura mais elevada tal como, por exemplo, de 100  $\mu\text{m}$  a 500  $\mu\text{m}$ , pode ser requerida para a parte inferior dos sulcos do padrão de rodagem do pneu, ou nas zonas onde um efeito de proteção da camada de revestimento colorido é requerido com respeito à atmosfera.

O pneu pode ou não pode ser montado e inflado antes de dita aplicação.

O elemento estrutural externo do pneu que deve ser revestido é geralmente obtido pela reticulação de uma composição elastomérica reticulável que compreende pelo menos um polímero elastomérico. Preferivelmente, dito polímero elastomérico pode ser selecionado de: cis-1,4-poliisopreno (natural ou sintético, preferivelmente borracha natural), 3,4-poliisopreno, polubutadieno (em particular polibutadieno com um teor de 1,4-cis elevado), copolímeros de isopreno/isobuteno opcionalmente halogenado, copolímeros de 1,3-butadieno/acrilonitrila, 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, copolímeros de etileno/propileno (EPR) ou copolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM); poliisobuteno; borrachas de butila; borrachas de halobutila, em particular borrachas de clorobutila ou bromobutila; ou misturas destes.

Dita composição elastomérica reticulável pode ainda compreender pelo menos uma carga de reforço tal como, por exemplo, negro de fumo, sílica, alumina, aluminossilicatos, carbonato de cálcio, caulim, ou misturas destes.

A composição elastomérica reticulável acima divulgada pode ser vulcanizada de acordo com as técnicas conhecidas, em particular com

sistemas de vulcanização com base em enxofre comumente usados para polímeros elastoméricos. Para este fim, na composição reticulável, após uma ou mais etapas de processamento termomecânico, um agente de vulcanização com base em enxofre é incorporado juntamente com aceleradores da vulcanização. Na etapa de processamento final, a temperatura é geralmente mantida abaixo de 140 °C, assim como para se evitar quaisquer fenômenos de pré-reticulação indesejáveis.

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

Os ativadores que são particularmente eficazes são compostos de zinco, e em particular, ZnO, ZnCO<sub>3</sub>, sais de zinco de ácidos graxos saturados ou insaturados contendo de 8 a 18 átomos de carbono, tais como, por exemplo, estearato de zinco, que são preferivelmente formados in situ na composição elastomérica de ZnO e ácido graxo, e também BiO, PbO, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, PbO<sub>2</sub>, ou misturas destes.

Os aceleradores que são comumente usados podem ser selecionados de: ditiocarbamatos, guanidina, tiouréia, tiazóis, sulfenamidas, tiuramas, aminas, xantatos, ou misturas destes.

Dita composição elastomérica reticulável pode compreender outros aditivos comumente usados selecionados na base da aplicação específica para a qual a composição é destinada. Por exemplo, o que segue pode ser adicionado à dita composição elastomérica reticulável: antioxidantes, agentes anti-envelhecimento, plastificantes, adesivos, agentes anti-ozônio, resinas de modificação, fibras (por exemplo, polpa Kevlar®), ou misturas destes.

A presente invenção agora será ilustrada com mais detalhes por meio da Fig. 1 anexada que é uma vista lateral de um pneu produzido de acordo com a presente invenção.

A Fig. 1 mostra um pneu (10) tendo um costado (11) na qual uma composição colorida de acordo com a presente invenção é aplicada. Na Fig. 1, a camada de revestimento colorida obtida é circunferencialmente prolongada para cobrir o costado inteiro (11). Alternativamente, a camada de revestimento colorida pode cobrir apenas uma parte do costado do pneu, tal como, por exemplo, no caso, dita camada de revestimento colorida cobre projetos, letras, logotipos, marcas registradas, decalcomanias que podem ser colocadas sobre o costado do pneu.

O processo para a produção do pneu de acordo com a presente invenção pode ser realizado de acordo com as técnicas e usando mecanismos que são conhecidos na técnica, como descrito, por exemplo, nas Patentes Européias EP 199.064, ou nas Patentes dos Estados Unidos US 4.872.822 ou US 4.768.937, dito processo incluindo a fabricação do pneu bruto, moldagem e vulcanização do pneu bruto.

A presente invenção será ainda ilustrada abaixo por meio de vários exemplos de preparação, que são fornecidos para propósitos puramente indicativos e sem qualquer limitação desta invenção.

Os componentes usados para a preparação da composição colorida eram os seguintes:

Irostick®s 6148-12 (Huntsman Polyurethanes): poliuretano de poliéster terminado por hidroxila tendo uma temperatura de transição vítrea de  $-47^{\circ}\text{C}$  (ponto central); um ponto de amolecimento de  $38^{\circ}\text{C}$  (máximo); uma temperatura de cristalização fria de  $-8^{\circ}\text{C}$  (máxima); uma viscosidade padrão, medida em  $20^{\circ}\text{C}$ , como uma solução de 15 % de dito poliuretano em metil etil cetona (MEK), de 1000 mPa.s;

Irodur® E 462 (Huntsman Polyurethanes): 27 % solução de acetato de etila de poliisocianato aromático;

Vinnol® E 15/48 A: copolímero de cloreto de vinila/éster de ácido acrílico tendo uma temperatura de transição vítrea de  $+69^{\circ}\text{C}$ ; um

conteúdo de grupos hidroxila de 1,8 % em peso com respeito ao peso total do copolímero;

PVPK (Sigma Aldrich): poli(vinil fenil cetona) hidrogenada tendo uma temperatura de transição vítrea de 50 °C; um conteúdo de grupos hidroxila de 12,7 % em peso com respeito ao peso total do polímero.

Offset® FM/4500 (Schlenk): pasta de alumínio.

A temperatura de transição vítrea, o ponto de amolecimento e a temperatura de cristalização fria do Irostick®S 6148-12, foram determinados por DSC (Calorimetria de Varredura Diferencial) usando um calorímetro de varredura diferencial Mettler Toledo DSC 820. O programa de temperatura abaixo foi aplicado na amostra a ser analisada:

- isotérmica durante 5 minutos a +50 °C;
- esfriamento de +50 °C para -130 °C em uma taxa de 10 °C/min.;

- isotérmica durante 10 minutos em -130 °C;
- aquecimento de -130 °C para 150 °C em uma taxa de 10 °C/min.

### EXEMPLO 1

#### Preparação da composição colorida

45 g de solução a 10 % em peso de Irostick® S 6148-12 em metil etil cetona, 45 g de uma solução a 25 % em peso de Vinnol® E 15/48 em metil etil cetona, 10 g de Irodur® E 462 e 1,0 g de Offset® FM/4500, foram adicionados em um frasco de 250 ml e foram mantidos, sob agitação, durante 10 min, em uma temperatura de 30 °. Uma composição colorida foi assim obtida.

### EXEMPLO 2

#### Preparação da composição colorida

30 g de solução a 10 % em peso de Irostick® S 6148-12 em metil etil cetona, 35 g de uma solução a 20 % em peso de poli(vinil fenil cetona) hidrogenada em metil etil cetona, 10 g de Irodur® E 462 e 1,0 g de

Offset® FM/4500, foram adicionados em um frasco de 250 ml e foram mantidos, sob agitação, durante 10 min, em uma temperatura de 30 °C. Uma composição colorida foi assim obtida.

### EXEMPLO 3 (Comparativo)

#### 5 Preparação da composição colorida

100 g de solução a 10 % em peso de Irostick® S 6148-12 em metil etil cetona, 10 g de Irodur® E 462 e 1,0 g de Offset® FM/4500, foram adicionados em um frasco de 250 ml e foram mantidos, sob agitação, durante 10 min, em uma temperatura de 30 °C. Uma composição colorida foi assim obtida.

#### 10 EXEMPLO 4

### TESTE ACELERADO DE ARCO DE XÊNON

Uma composição elastomérica como apresentada na Tabela 1 foi preparada como se segue [as quantidades dos vários componentes são fornecidos em phr (phr = parte per cem partes de borracha)].

15 Todos os componentes, exceto enxofre, retardante (PVI) e acelerador (CBS), foram misturados entre si em um misturador interno (modelo Pomini PL 1.6) durante cerca de 5 min (1ª Etapa). Assim que a temperatura alcançou 145 ±5 °C, a composição elastomérica foi descarregada. O enxofre, retardante (PVI) e acelerador (CBS), foram depois adicionados e a  
20 mistura foi realizada em um misturador de balanço interrompido (2ª Etapa).

TABELA 1

exemplo	3
1ª etapa	
NR	50
BR	50
N660	50
óxido de zinco	3
ácido esteárico	2
cera microcristalina	2
6-PPD	4
2ª etapa	
CBS	0,80
PVI	0,20
enxofre	1,80

(\*) comparativo.

NR: borracha natural;

BR: cis-1,4-polibutadieno (Europrene® Neocis BR40 – Polimeri Europa);

N660: negro de fumo;

6-PPD: N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenileno-diamina;

CBS (acelerador): N-cicloexil-2-benzotiazil sulfenamida (Vulkacit® - Bayer);

PVI (retardante): N-cicloexiltioftalimida (Santogard® PVI – Monsanto).

Pedaços de teste das composições elastoméricas reticuladas apresentadas acima (vulcanizados em 170 °C durante 10 min) tendo as seguintes dimensões 100 mm x 40 mm x 3 mm foram obtidos.

Os pedaços de teste obtidos foram lavados com metil etil  
5 cetona e subseqüentemente revestidos com a composição colorida do Exemplo 1, 2 e 3, por meio de uma escova. A composição colorida foi deixada secar, em temperatura ambiente (23 °C), durante 20 minutos e, subseqüentemente, em um forno, a 80 °C, durante 2 horas. Após secagem, uma camada de revestimento colorida de 50 µm de espessura foi obtida.

10 Os pedaços de teste coloridos eram submetidos ao Teste Acelerado do Arco de Xênon de acordo ASTM Standard D6695-03 usando um Q-Substituído Xe-1-S (filtro de luz natural da Câmara de Teste de Xênon). As seguintes condições foram aplicadas:

- temperatura do painel preto: 60 °C (ciclo de luz);  
15 - nível de radiação: 0,55 W/m<sup>2</sup> em 340 nm; o ciclo de luz/escuro intermitido foi 160 min de luz, 5 min de escuro, sem pulverização de água.

Após 16 horas nas condições relatadas acima, os pedaços de teste foram examinados visualmente de modo a determinar a presença de  
20 manchamento. Os resultados obtidos são os que seguem:

- pedaços de teste revestidos com uma composição colorida do Exemplo 1: nenhum manchamento detectável;

- pedaços de teste revestidos com uma composição colorida do Exemplo 2: nenhum manchamento detectável;

25 - pedaços de teste revestidos com uma composição colorida do Exemplo 3 (comparativo): manchamento notável.

Além do mais, os pedaços de teste relatados acima foram manualmente arranhados com uma raspadeira de modo a avaliar a aderência da camada de revestimento colorida na superfície da borracha; todos os três pedaços de teste apresentaram boa aderência.

## REIVINDICAÇÕES

1. Pneu, caracterizado pelo fato de que compreende pelo menos um elemento estrutural externo, em que dito pelo menos um elemento estrutural externo é pelo menos parcialmente revestido por pelo menos uma  
5 camada de revestimento colorida incluindo uma composição colorida que compreende:

(a) de 5 % em peso a 50 % em peso com respeito ao peso total da composição colorida seca de pelo menos um composto polimérico reticulado obtido pela reação de (a<sub>1</sub>) pelo menos um poliuretano termoplástico  
10 com (a<sub>2</sub>) pelo menos um poliisocianato;

(b) de 10 % em peso a 80 % em peso com respeito ao peso total da composição colorida seca, de pelo menos um composto polimérico termoplástico tendo uma temperatura de transição vítrea mais elevada do que ou igual a 20°C;

15 (c) de 3 % em peso a 50 % em peso com respeito ao peso total da composição colorida seca, de pelo menos um agente colorante.

2. Pneu de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende:

- uma estrutura de carcaça de uma forma substancialmente toroidal, tendo bordas laterais opostas associadas com as respectivas  
20 estruturas de talão direita e esquerda, ditas estruturas de talão compreendendo pelo menos um núcleo de talão e pelo menos uma carga de talão;

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

25 - uma banda de rodagem radialmente superimposta em dita estrutura de cinta;

- um par de costados aplicados lateralmente sobre os lados opostos com respeito à dita estrutura de carcaça;

em que dito pelo menos um elemento estrutural externo é pelo

menos uma de ditos costados.

3. Pneu de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que dita composição colorida compreende de 15 % em peso a 30 % em peso com respeito ao peso total da composição colorida seca de pelo menos um composto polimérico reticulado (a).

4. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que dita composição colorida compreende de 30 % em peso a 70 % em peso com respeito ao peso total da composição colorida seca de pelo menos um composto polimérico termoplástico (b).

5. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que dita composição colorida compreende de 4 % em peso a 30 % em peso com respeito ao peso total da composição colorida seca de pelo menos um agente colorante (c).

6. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que dito composto polimérico termoplástico (b) possui uma temperatura de transição vítrea de 30°C a 150°C.

7. Pneu de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que dito composto polimérico termoplástico (b) possui uma temperatura de transição vítrea de 45°C a 100°C.

8. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que dito poliuretano termoplástico (a<sub>1</sub>) possui uma temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) mais baixa do que ou igual a -10°C.

9. Pneu de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que dito poliuretano termoplástico (a<sub>1</sub>) possui uma temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) de -15°C a -60°C.

10. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que dito poliuretano termoplástico (a<sub>1</sub>)

possui um ponto de amolecimento de 25°C a 150°C.

11. Pneu de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que dito poliuretano termoplástico (a<sub>1</sub>) possui um ponto de amolecimento de 30°C a 100°C.

5 12. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que dito poliuretano termoplástico (a<sub>1</sub>) possui uma temperatura de cristalização fria de -20°C a +10°C.

10 13. Pneu de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que dito poliuretano termoplástico (a<sub>1</sub>) possui uma temperatura de cristalização fria de -10°C a 0°C.

14. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que dito poliuretano termoplástico (a<sub>1</sub>) possui uma Viscosidade Padrão, medida em 20°C, de 500 mPa.s a 2000 mPa.s.

15 15. Pneu de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que dito poliuretano termoplástico (a<sub>1</sub>) possui uma Viscosidade Padrão, medida em 20°C, de 1000 mPa.s a 1500 mPa.s.

20 16. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que dito poliuretano termoplástico (a<sub>1</sub>) é selecionado de poliuretanos de poliéster terminados em hidroxila.

17. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que dito poliisocianato (a<sub>2</sub>) é selecionado de poliisocianatos aromáticos.

25 18. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que dito composto polimérico termoplástico (b) contém grupos hidroxila em sua molécula, ditos grupos hidroxila estando presentes em uma quantidade mais elevada do que ou igual a 1 % em peso com respeito ao peso total do composto polimérico termoplástico (b).

19. Pneu de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que ditos grupos hidroxila estão presentes em uma quantidade de 1,5 % em peso a 20 % em peso com respeito ao peso total do composto polimérico termoplástico (b).

5                   20. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que dito composto polimérico termoplástico (b) é selecionado de:

(b<sub>1</sub>) copolímeros de cloreto de vinila;

(b<sub>2</sub>) policetonas hidrogenadas;

10                   ou misturas destes.

21. Pneu de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que ditos copolímeros de cloreto de vinila (b<sub>1</sub>) é selecionado de copolímeros de cloreto de vinila com pelo menos um outro comonômero de vinila.

15                   22. Pneu de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que dito comonômero de vinila é selecionado de: acetato de vinila, álcool vinílico, acetato de 2-propenila, ácido acrílico, ésteres de ácido acrílico (tais como metacrilato de metila, acrilato de 2-hidroxipropila, metacrilato de glicidila), éter de isobutil vinílico, ácido maleico, estearato de vinila,  
20                   acrilamida, ácido vinil sulfônico, cloreto de vinilideno, ou misturas destes.

23. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações de 20 a 22, caracterizado pelo fato de que ditos copolímeros de cloreto de vinila (b<sub>1</sub>) são selecionados de copolímeros de cloreto de vinila/éster de ácido acrílico, copolímeros de cloreto de vinila/acetato de vinila, ou misturas destes.

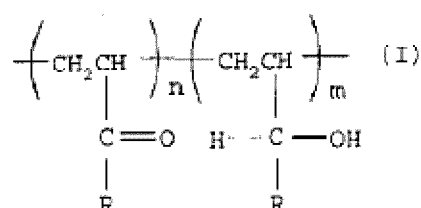
25                   24. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações de 20 a 23, caracterizado pelo fato de que ditos copolímeros de cloreto de vinila (b<sub>1</sub>) contêm grupos funcionais carboxílicos e/ou de epóxi em sua molécula.

25. Pneu de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que ditos copolímeros de cloreto de vinila (b<sub>1</sub>) compreendem

terpolímeros de cloreto de vinila, um outro composto de vinila tal como acetato de vinila, e um ácido ou éster carboxílico ou policarboxílico insaturado.

26. Pneu de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo fato de que ditos terpolímeros incluem terpolímeros de cloreto de vinila/acetato de vinila/ácido maleico, terpolímeros de cloreto de vinila/acetato de vinila/ácido acrílico, terpolímeros de cloreto de vinila/acetato de vinila/ácido crotonico, ou misturas destes.

27. Pneu de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que ditas policetonas hidrogenadas (b<sub>2</sub>) são selecionadas de compostos tendo a seguinte fórmula geral (I):



em que:

- os grupos R, que podem ser iguais ou diferentes um do outro, representam um grupo de alquila C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> linear ou ramificado; um grupo de arila C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>;
- a relação n:m é de 0,1:1 a 1:1, preferivelmente de 0,3:1 a 0,5:1.

28. Pneu de acordo com a reivindicação 27, caracterizado pelo fato de que ditos compostos tendo a fórmula geral (I) são: poli(vinil metil cetona) hidrogenada, poli(vinil butil cetona) hidrogenada, poli(vinil fenil cetona) hidrogenada, poli(vinil naftil cetona) hidrogenada, ou misturas destes.

29. Pneu de acordo com a reivindicação 28, caracterizado pelo fato de que ditos compostos tendo a fórmula geral (I) é poli(vinil fenil cetona) hidrogenada.

30. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações

precedentes, caracterizado pelo fato de que dito agente colorante (c) é selecionado de óxido de ferro, dióxido de titânio, mica, borossilicato de cálcio sódio, metais em pó tais como alumínio ou cobre em pó, pastas de metal tais como pastas de alumínio, pigmentos contendo constituinte orgânico, pigmentos contendo constituinte inorgânico, pigmentos contendo constituinte fluorescente, pigmentos contendo constituinte fosforescente, pigmentos contendo constituinte luminescente, pigmentos absorventes de ultravioleta, pigmentos contendo constituinte mineral, óxidos vítreos amorfos, poliacrilatos, flocos de metal, pigmentos refletivos, ou misturas destes.

10                   31. Método de aplicação da composição colorida compreendendo:

(a) de 5 % em peso a 50 % em peso com respeito ao peso total da composição colorida seca de pelo menos um composto polimérico reticulado obtido pela reação de (a<sub>1</sub>) pelo menos um poliuretano termoplástico com (a<sub>2</sub>) pelo menos um poliisocianato;

15                   (b) de 10 % em peso a 80 % em peso com respeito ao peso total da composição colorida seca, de pelo menos um composto polimérico termoplástico tendo uma temperatura de transição vítrea mais elevada do que ou igual a 20°C; e

20                   (c) de 3 % em peso a 50 % em peso com respeito ao peso total da composição colorida seca, de pelo menos um agente colorante,

na superfície do elemento estrutural externo de um pneu vulcanizado, caracterizado pelo fato de que compreende as seguintes etapas:

25                   (i) limpeza de uma parte da superfície a ser revestida com um solvente;

(ii) revestimento de dita superfície com dita composição colorida;

(iii) secagem de dita composição colorida para se obter uma camada de revestimento colorida.

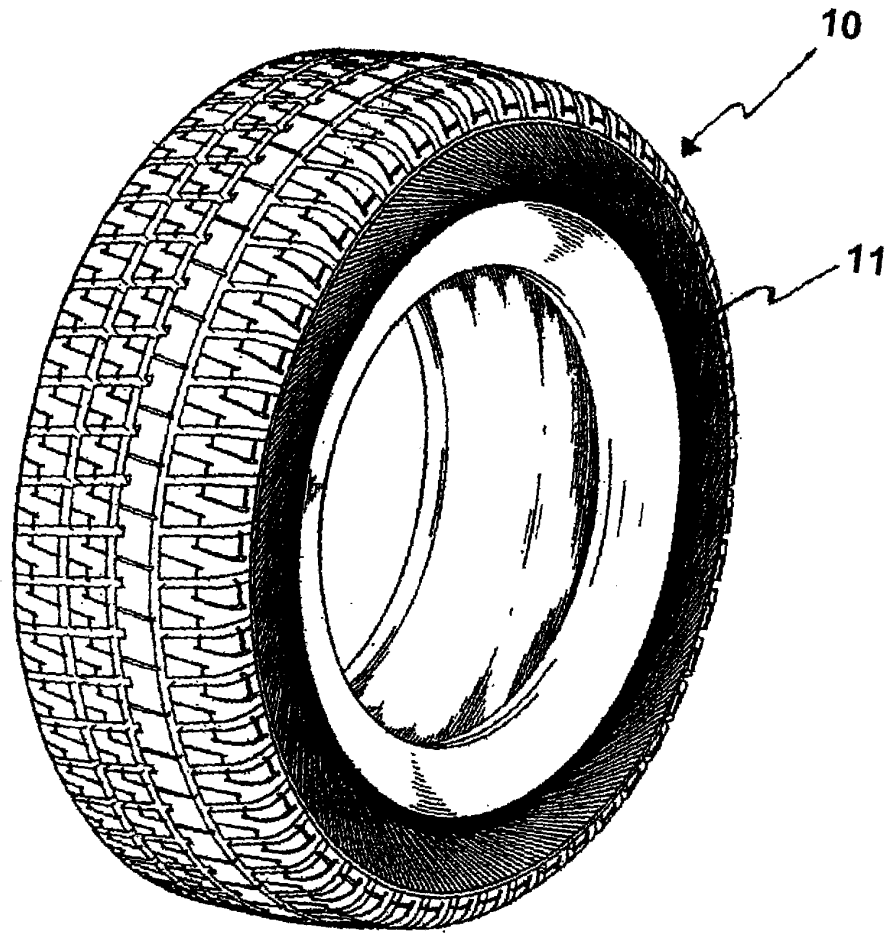
32. Método de acordo com a reivindicação 31, caracterizado pelo fato de que o solvente usado na etapa (i) é selecionado de: cetonas tais como acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, álcoois tais como metanol, etanol, isopropanol, butanol; hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos tais como pentano, hexano, benzeno, tolueno; ou mistura destes.

33. Método de acordo com a reivindicação 31 ou 32, caracterizado pelo fato de que a etapa (ii) é realizada mediante pintura, escovação, pulverização, laminação, imersão, raspagem, impressão de tampão.

34. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 31 a 33, caracterizado pelo fato de que a etapa (iii) é realizada em temperatura ambiente (23°C), durante um tempo 24 horas a 72 horas.

35. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 31 a 33, caracterizado pelo fato de que a etapa (iii) é realizada em uma temperatura de 50°C a 120°C, durante um tempo de 10 minutos a 6 horas.

36. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 31 a 35, caracterizado pelo fato de que durante dita etapa (iii), a reticulação do composto polimérico (a) é obtida.



**FIG. 1**