



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

(11) PI 0823354-3 B1



(22) Data do Depósito: 17/12/2008

(45) Data de Concessão: 29/12/2020

(54) Título: PROCESSO PARA PRODUZIR PNEUS PARA RODAS DE VEÍCULO

(51) Int.Cl.: C08K 3/04; C08K 3/34; C08K 5/19; B60C 1/00; C08J 3/20; (...).

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

(72) Inventor(es): MAURIZIO GALIMBERTI; LUCA GIANNINI; STANISLAO SENATORE; ANGELA LOSTRITTO.

(86) Pedido PCT: PCT EP2008010752 de 17/12/2008

(87) Publicação PCT: WO 2010/069341 de 24/06/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 17/06/2011

(57) Resumo: PROCESSOS PARA PRODUZIR PNEUS PARA RODAS DE VEÍCULO E UMA MISTURA PADRÃO Um processo para produzir pneus para rodas de veículos compreende as seguintes etapas: obter pelo menos um material elastomérico reticulável; produzir um pneu bruto mediante a montagem de uma pluralidade de elementos estruturais, pelo menos um dos quais compreendendo dito pelo menos um material elastomérico reticulável; moldar e reticular o pneu bruto de modo a obter um pneu acabado; em que a etapa de obter dito pelo menos um material elastomérico reticulável inclui: (i) misturar pelo menos uma argila em camadas (a), pelo menos uma carga adicional (b) e pelo menos um elastômero (c), de modo a pelo menos parcialmente deslaminar dita pelo menos uma argila em camadas no pelo menos um elastômero; (ii) adicionar à mistura preparada na etapa (i) pelo menos um cátion de alquil ônio quaternário (d) selecionado de amônio de alquila quaternário ou fosfônio de alquila quaternário ou misturas dos mesmos.

PROCESSO PARA PRODUZIR PNEUS PARA RODAS DE VEÍCULO

Campo da invenção

[1] A presente invenção refere-se a um processo para a fabricação de pneus para rodas de veículo compreendendo pelo menos um elemento estrutural obtido mediante a reticulação de um material elastomérico reticulável que compreende pelo menos uma argila em camadas.

[2] Além disso, a presente invenção se refere a um processo para produção de uma mistura padrão compreendendo pelo menos uma argila em camadas, a ser adicionada a um material elastomérico reticulável para melhorar o efeito de reforço de um elemento estrutural de um pneu obtido pela reticulação de dito material elastomérico reticulável.

Fundamentos da invenção

[3] Na indústria da borracha e em particular na indústria de pneus, é conhecida a prática de adicionar cargas e, entre elas, materiais em camadas às composições elastoméricas reticuláveis, a fim de melhorar suas propriedades mecânicas, tanto estáticas quanto dinâmicas.

[4] Para alcançar uma melhora eficaz das propriedades mecânicas das composições elastoméricas reticuláveis, os materiais em camadas devem ser efetivamente dispersos na matriz elastomérica.

[5] Os materiais em camadas comuns são silicatos em camadas, por exemplo, montmorilonita. A montmorilonita (MMT) é produzida de camadas de aproximadamente 1 nm de espessura, com dimensões laterais entre 100 e 1000 nm, empilhadas para formar um espaço de Van der Waals regular entre as camadas, chamada de galeria.

[6] A substituição isomórfica de átomos de Al com Mg dentro das camadas gera cargas negativas que são contrabalançadas por cátions alcalinos e alcalinos terrosos situados no interior das galerias. Estes cátions podem ser facilmente envolvidos nas reações de troca com outros cátions. Além disso, cada camada de silicato é terminada por átomos de oxigênio em suas faces e

por átomos de oxigênio e grupos de hidróxido na sua periferia: como uma consequência, a MMT possui uma natureza hidrófila.

[7] Na técnica anterior, para atingir a meta de uma dispersão eficaz do silicato em camadas em uma matriz elastomérica e, portanto, de uma melhora efetiva das propriedades mecânicas, o silicato em camadas hidrófilo é convertido em organofílico, mediante a troca dos cátions alcalinos com cátions de amônio de alquila quaternário de cadeia longa (ônio), causando assim uma modificação da polaridade da superfície da argila. Este cátion de amônio de alquila quaternário (ônio) é assim o que faz a compatibilização entre o silicato em camadas e a borracha.

[8] Muitos exemplos estão disponíveis na técnica anterior em relação à adição de silicatos em camadas, em particular a montmorilonita modificada com o cátion de amônio de alquila quaternário (ônio), em composições elastoméricas reticuláveis.

[9] Na US 2002/0095008 um composto de borracha curável por enxofre para uma borracha de pneu, em particular a borracha de pneu para pneus de corrida, compreende pelo menos uma borracha de dieno, pelo menos uma carga e pelo menos um plastificante, em que o composto de borracha compreende de 5 pce a 90 pce de pelo menos um silicato em camadas modificado com íons de alquilamônio e livre de moléculas hospedeiras que foram polimerizadas ou expandidas por um tratamento anterior. O composto de borracha acima mencionado é dito de fornecer alta resistência à derrapagem (coeficiente de atrito elevada, boa aderência) dos pneus produzidos deste, combinado com uma redução na dureza em altas temperaturas.

[10] O Pedido de Patente Internacional WO 05/002883, em nome do Requerente, se refere a um pneu de uma construção de calota e base, compreendendo, entre outros aspectos: a estrutura de cinta, uma faixa de rodagem circunferencialmente sobreposta em dita estrutura de cinta

compreendendo uma camada radialmente externa projetada para entrar em contacto com o solo e uma camada radialmente interna interposta entre dita camada radialmente externa e dita estrutura de cinta, em que dita camada radialmente interna inclui uma composição elastomérica reticulada que compreende: pelo menos um polímero elastomérico de dieno; pelo menos um material inorgânico em camadas tendo uma espessura de camada individual de 0,01 nm a 30 nm, de preferência de 0,05 nm a 15 nm, dito material inorgânico em camadas estando presente em uma quantidade de 1 pce a 120 pce, de preferência de 5 pce a 80 pce. A adição de dito material inorgânico em camadas aumenta as propriedades mecânicas da composição elastomérica sem observar os efeitos indesejáveis em suas propriedades remanescentes (isto é, viscosidade, histerese, aderência verde).

[11] O Pedido de Patente Internacional WO 07/144012 do mesmo Requerente, descreve que é possível reduzir a tendência a um “comportamento termoplástico”, mediante a adição às composições elastoméricas reticuláveis de pelo menos um “material em camadas nanodimensionado esfoliado”, isto é, um material em camadas nanodimensionado que apresenta as seguintes características:

- uma espessura de camada individual de 0,2 nm a 30 nm, de preferência de 0,3 nm a 15 nm, mais preferivelmente de 0,5 nm a 2 nm;
- em um padrão de difração em pó de raio X (XRPD), uma relação de intensidade de raio X (R) definida de acordo com a seguinte fórmula:

$$(R) = [A_{(001)}/A_{(hko)_{\max}}] \times 100$$

em que:

- $A_{(001)}$ é a área do pico (001);
 - $A_{(hko)_{\max}}$ é a área do pico mais intenso (hko), pelo menos um de h ou k sendo diferente de 0;
- mais baixa ou igual a 20, de preferência mais baixa ou igual a

15, mais preferivelmente mais baixa ou igual a 10, ainda mais preferivelmente mais baixa ou igual a 5.

[12] A adição de dito material em camadas nanodimensionado permite obter composições elastoméricas reticuladas que apresentam módulo de elasticidade dinâmica (E') baixa em temperaturas baixas e uma variação reduzida de dito módulo de elasticidade dinâmico (E') quando a temperatura aumenta (isto é, um comportamento termoplástico reduzido). Além do mais, ditas composições elastoméricas reticuladas apresentam resistência ao dilaceramento melhorada. Além disso, ditas composições elastoméricas reticuláveis apresentam módulo de elasticidade dinâmico (G') melhorado medido tanto em deformações baixas (3 %) quanto em deformações elevadas (10 %).

[13] As composições elastoméricas reticuláveis assim obtidas podem ser vantajosamente utilizadas na produção de produtos fabricados reticulados, em particular na fabricação de pneus, mais em particular em uma faixa de rodagem de pneu.

[14] O Pedido de Patente Internacional WO 08/009304, do mesmo Requerente, ainda descreve um pneu compreendendo pelo menos um elemento estrutural incluindo um material elastomérico reticulado obtido através da reticulação de uma composição elastomérica reticulável compreendendo: (a) 100 pce de pelo menos um polímero elastomérico (b) de 0,1 pce a 15 pce, de preferência de 0,3 pce a 10 pce, de pelo menos um composto doador de metileno (c) de 0,4 pce a 20 pce, de preferência de 0,8 pce a 15 pce de pelo menos um composto aceitador de metileno (d) de 1 pce a 50 pce, de preferência de 2 pce a 40 pce, mais preferivelmente de 4 pce a 30 pce de pelo menos um material em camadas, dito pelo menos um material em camadas tendo uma espessura da camada individual de 0,2 nm a 30 nm, de preferência de 0,3 nm a 15 nm, mais preferivelmente de 0,5 nm a 2 nm em que dito material em camadas nanodimensionado apresenta as seguintes

características:

- uma espessura de camada individual de 0,2 nm a 30 nm, preferivelmente de 0,3 nm a 15 nm, mais preferivelmente de 0,5 nm a 2 nm;
- em um padrão de difração em pó de raios X (XRPD), uma relação de intensidade de raios X (R) definida de acordo com a seguinte fórmula:

$$(R) = [A_{(001)}/A_{(hk0)_{\max}}] \times 100$$

em que:

- $A_{(001)}$ é a área do pico (001);
- $A_{(hk0)_{\max}}$ é a área do pico mais intenso (hk0), pelo menos um de h ou k sendo diferente de 0;

mais baixa ou igual a 20, de preferência mais baixa ou igual a 15, mais preferivelmente mais baixa ou igual a 10, ainda mais preferivelmente mais baixa ou igual a 5. Preferivelmente, dito pelo menos um elemento estrutural é selecionado de carga de talão, inserção lateral, subcamada de rotação, base de rotação.

[15] De acordo com as formas de realização preferidas dos Pedidos de Patente Internacionais acima mencionados, dito “material em camadas esfoliado” pode ser obtido pela moagem de:

- pelo menos um material em camadas prístino; ou
- uma mistura compreendendo:
- pelo menos um material em camadas prístino,
- pelo menos um sal de alquil amônio ou alquil fosfônio.

[16] No primeiro caso, a argila em camadas esfoliada assim obtida pode ser então reagida com o cátion de amônio.

[17] Outras abordagens estão disponíveis nos ensinamentos dos Pedidos de Patente publicados para preparar pelo menos argilas parcialmente esfoliadas.

[18] O Pedido de Patente Europeu EP 1 321 489 A1 refere-se à

preparação e uso de nanocompósitos compreendidos de uma matriz de elastômero que contém uma dispersão de pelo menos plaquetas parcialmente esfoliadas de uma argila intercalada, de múltiplas camadas, intumescível com água que contém íons cationicamente trocáveis em suas galerias entre as camadas (por exemplo, uma argila esmectita tal como, por exemplo, argila montmorilonita) em que as plaquetas esfoliadas são criadas in situ mediante a combinação de um látex de elastômero de elastômero positivamente carregado.

[19] O pedido de patente dos Estados Unidos US 2005/0065265 A1 descreve uma mistura de borracha de polibutadieno e um compósito de elastômero de estireno/butadieno que contém as plaquetas de argila esfoliadas e menciona que a inclusão das plaquetas de argila esfoliadas na composição de borracha é considerada ser significativa, pois é considerada de fornecer um reforço significativo para a fase de borracha de estireno/butadieno dispersa da composição de borracha. Em particular, cerca de 15 a cerca de 45 pce de pelo menos uma borracha de copolímero de estireno/butadieno contendo estireno superior elastomérico preparada pela polimerização em emulsão tendo um teor de estireno ligado em uma faixa de cerca de 35 a cerca de 55 por cento e uma Tg única dentro de uma faixa de cerca de -20°C a cerca de -45 °C, como um composto deste contendo de cerca de 1 a cerca de 80, alternativamente de cerca de 1 a cerca de 45, partes em peso de pelo menos partículas de argila intercaladas parcialmente esfoliadas por 100 partes em peso da borracha de copolímero de estireno/butadieno como uma dispersão nesse particular.

[20] As plaquetas de argila esfoliadas são preparadas de acordo com o seguinte procedimento. Uma argila intumescível intumescida com água que foi pré-intercalados com um intercalante tal como, por exemplo, um sal de amônio quaternário, é dispersa em uma emulsão aquosa de partículas de elastômero de estireno/butadieno/argila contendo estireno elevado preparadas pela polimerização em emulsão aquosa pré-formada. A argila é intercalada

por uma troca de íons do sal de amônio quaternário com íons permutáveis catiônicos (por exemplo, íons de sódio) contidos nas galerias entre as plaquetas empilhadas da argila intumescida com água.

[21] O pedido de patente dos Estados Unidos US 2005/0065266 A1 refere-se à preparação de nanocompósitos compreendidos de elastômero e uma dispersão nela de uma argila intumescível com água de múltiplas camadas intercalada pelo menos parcialmente esfoliada. O nanocompósito é preparado pela adição de partículas de argila intumescível com água a uma emulsão aquosa de partículas elastoméricas aniônicas (negativamente carregadas) para formar uma mistura desta em que uma amina tendo pelo menos dois centros de amina em uma forma de uma amina quaternária polimérica catiônica (positivamente carregada) ou poliamina de etileno é subsequentemente adicionada tanto para intercalar quanto para pelo menos parcialmente esfoliar as partículas de argila intumescidas em água mediante uma troca iônica dentro das galerias da argila de múltiplas camadas com íons de troca de cátion e para auxiliar na promoção do elastômero e das partículas de argila resultantes para coagular e formar um nanocompósito destas.

[22] O Pedido de Patente Europeu EP 1 273 616 A1 descreve a reação de uma argila em camadas com um cátion de amônio quaternário usando uma mistura de um elastômero. De acordo com este Pedido de Patente, a argila é convertida de ser hidrófila por natureza para ser mais hidrofóbica por natureza e, portanto, mais compatível com o elastômero mediante a mistura em volume do hospedeiro de elastômero com uma argila esmectita, de preferência uma argila montmorilonita ou hectorita, e um sal de ônio de hidrocarbila, tal como, por exemplo, um sal de amônio quaternário. Portanto, tal procedimento in situ de intercalação e pelo menos a esfoliação parcial conta com uma mistura em volume deste com um hospedeiro de elastômero em uma temperatura elevada e sob condições de alto cisalhamento em contraste com a pré-intercalação da argila em um meio com base aquosa e

em contraste com o simples processamento em fusão de baixa viscosidade de um polímero termoplástico.

[23] No que diz respeito ao procedimento de mistura, neste Pedido de Patente Europeu é mencionado que a mistura de composição de borracha pode ser executada pelos métodos conhecidos daqueles tendo habilidade na técnica de mistura de borracha. Por exemplo, os ingredientes são tipicamente misturados em pelo menos dois estágios, isto é, pelo menos um estágio não produtivo seguido por um estágio de mistura produtivo.

Sumário da invenção

[24] Observou-se que em geral o de material em camadas como carga nas composições elastoméricas é vantajoso na promoção do reforço destacado desejado das composições elastoméricas reticuladas uma vez que um alto módulo de elasticidade dinâmico (E') pode ser obtido em baixa temperatura. No entanto, ainda observou-se que uma afinação um pouco difícil das propriedades mecânicas das composições elastoméricas também pode ser obtida, por sua tendência a mostrar uma redução significativa do módulo elástico dinâmico (E') quando a temperatura aumenta, causando assim um “comportamento termoplástico” das composições elastoméricas reticuladas.

[25] Embora uma deslaminação do material de argila em camadas dentro da composição elastomérica possa, em princípio, melhorar as suas propriedades mecânicas, a necessidade de uma fase de moagem da argila a fim de obter pelo menos a sua deslaminação parcial é de consumo de energia e requer equipamentos especializados.

[26] Foi enfrentado o problema de melhorar os aspectos dos elementos estruturais de pneus pela adição de pelo menos uma argila em camadas nas composições elastoméricas utilizadas para a preparação dos elementos estruturais.

[27] Observou-se que é possível intensificar o efeito de reforço de

uma argila em camadas em um elastômero mediante a melhora da deslaminação e da sua dispersão através da mistura de pelo menos uma argila em camadas, pelo menos uma carga adicional e pelo menos um elastômero na ausência substancial de um cátion de ônio de alquila quaternário de modo a pelo menos parcialmente deslaminar dita pelo menos uma argila em camadas. Subsequentemente, pelo menos um cátion de ônio de alquila quaternário selecionado de amônio de alquila quaternário ou de fosfônio de alquil quaternário, ou mistura destes, é adicionado à mistura assim preparada.

[28] Tem sido assim perseguido o objetivo acima relatado sem a necessidade de uma etapa de processo separada que exige equipamentos específicos para a preparação de uma argila em camadas deslaminada ou esfoliada, foi obtido tais resultados mediante o uso de equipamentos padrão, isto é, equipamento tipicamente empregado para a preparação industrial de uma composição elastomérica reticulável.

[29] Ainda observou-se que com o processo da invenção é possível superar as desvantagens acima mencionadas e alcançar uma capacidade de adaptação mais fácil dos valores de módulo de elasticidade (E') junto de um melhor equilíbrio de ditos valores em baixa e alta temperatura.

[30] Em particular, observou-se que é possível alcançar valores elevados de módulo elástico (E') os valores em alta temperatura sem ter valores de módulo elástico (E') muito elevados em baixa temperatura, obtendo assim uma variação reduzida de dito módulo de elasticidade dinâmico (E') quando as temperaturas aumentam, isto é, um comportamento termoplástico reduzido.

[31] Além disso, observou-se que é possível melhorar a resistência ao dilaceramento de um elemento estrutural de um pneu obtido pela reticulação de uma composição elastomérica reticulável compreendendo pelo menos uma argila em camadas.

[32] Além do mais, observou-se que é possível reduzir a

viscosidade de compostos verdes compreendendo pelo menos uma argila em camadas.

[33] De acordo com um primeiro aspecto, a presente invenção, portanto, refere-se a um processo para produzir pneus para as rodas de veículo, dito processo compreendendo as seguintes etapas:

obter pelo menos um material elastomérico reticulável;

produzir um pneu bruto mediante a montagem de uma pluralidade de elementos estruturais, pelo menos um dos quais compreendendo dito pelo menos um material elastomérico reticulável;

moldar e reticular o pneu bruto de modo a obter um pneu acabado;

em que a etapa de obter dito pelo menos um material elastomérico reticulável inclui:

(i) misturar pelo menos uma argila em camadas (a), pelo menos uma carga adicional (b) e pelo menos um elastômero (c), de modo a pelo menos parcialmente deslaminar dita pelo menos uma argila em camadas dentro do pelo menos um elastômero;

(ii) adicionar à mistura preparada na etapa (i) pelo menos um cátion de alquil ônio quaternário (d) selecionado de amônio de alquila quaternário ou fosfônio de alquila quaternário ou misturas dos mesmos.

[34] De acordo com uma forma de realização preferida, o pneu de acordo com o processo da invenção compreende:

- uma estrutura de carcaça, tendo bordas laterais opostas associadas com as respectivas estruturas de talão direito e esquerdo;

- uma faixa de rodagem aplicada em uma posição radialmente externa em relação a dita estrutura de carcaça;

- um par de paredes laterais aplicadas lateralmente em lados opostos em relação à dita estrutura de carcaça.

[35] De preferência, ditas estruturas de talão compreendem pelo

menos um núcleo de talão e pelo menos uma carga de talão.

[36] Preferencialmente, dito pneu pode ainda compreender:

- uma subcamada de rodagem aplicada em uma posição radialmente interna em relação à dita faixa de rodagem; e, opcionalmente
- um par de inserções laterais estendendo radialmente entre cada uma das ditas estruturas de talão e a borda lateral correspondente de dita faixa de rodagem; e opcionalmente,
- um par de camadas anti-abrasivas colocadas em uma posição axialmente externa com relação a ditas estruturas de talão.

[37] Ainda mais preferivelmente, dito pneu pode ainda compreender:

- pelo menos uma primeira camada de material elastomérico reticulado aplicado em uma posição radialmente interna em relação à dita estrutura de carcaça; e, opcionalmente
- pelo menos uma segunda camada de material elastomérico reticulado aplicado entre dita pelo menos uma primeira camada de material elastomérico reticulado e dita estrutura de carcaça.

[38] Cada uma de dita faixa de rodagem, ou dito par de paredes laterais, ou dita subcamadas de rodagem, ou dita carga de talão, ou dito par de inserções laterais, ou dito par de camadas anti-abrasivas, assim como pelo menos uma de dita primeira camada, ou de dita segunda camada pode compreender pelo menos um material elastomérico reticulável obtido de acordo com o processo da invenção.

[39] De acordo com um outro aspecto, a presente invenção refere-se a um processo para produzir uma mistura padrão compreendendo:

- pelo menos uma argila em camadas (a), em uma quantidade de 2 a 100 pce, mais preferivelmente de 5 a 60, ainda mais preferivelmente de 7 a 30 pce,
- pelo menos uma carga adicional (b), de preferência

selecionada entre negro de fumo ou sílica amorfa ou negro de fumo modificado com sílica, em uma quantidade de 20 a 100 pce, de preferência de 40 a 80 pce;

- pelo menos um elastômero (c)

em que dito processo compreendendo as seguintes etapas:

- alimentar dita pelo menos uma argila em camadas (a), pelo menos uma carga adicional (b) e pelo menos um elastômero (c), em pelo menos um misturador que compreende um alojamento, pelo menos um dispositivo de mistura rotativamente montado em dito alojamento, pelo menos uma entrada de alimentação e uma abertura de descarga,

- obter dita mistura padrão mediante a mistura de dita pelo menos uma argila em camadas (a), pelo menos uma carga adicional (b) e pelo menos um elastômero (c), na ausência substancial de um cátion de alquil ônio quaternário (d), de modo a deslaminar dita pelo menos uma argila em camadas (a) em dito pelo menos um elastômero,

- descarregar a obtida mistura padrão através da pelo menos uma abertura de descarga.

[40] O uso do mistura padrão na composição elastomérica em lugar da mistura direta dos ingredientes é vantajoso, pois permite misturar e dividir proporcionalmente de forma mais eficaz para produzir o material elastomérico.

[41] Acredita-se que a mistura da argila em camadas juntamente com uma carga em uma matriz elastomérica permite a obtenção de pelo menos a deslaminação parcial da argila em camadas visto que a carga promove a separação da argila em diferentes camadas empilhadas e as cadeias poliméricas da matriz elastomérica se intercalam entre as camadas assim separadas. Depois, a subsequente adição do cátion de alquil ônio quaternário converte a argila de ser hidrófila por natureza para ser mais compatível com a matriz elastomérica.

[42] Para os propósitos da presente descrição e das reivindicações que se seguem, o termo “pce” (acrônimo de “partes por cento de borracha”) significa as partes em peso de um determinado componente da composição elastomérica reticulável por 100 partes em peso do(s) polímero(s) elastomérico(s).

[43] A presente invenção, em pelo menos um de seus aspectos, pode apresentar uma ou mais das características preferidas em seguida descritas.

[44] De acordo com uma forma de realização preferida, o processo de acordo com a invenção é executada usando um misturador interno do tipo com rotores tangenciais (Banbury) ou com rotores de intertravamento (Intermix), mediante a realização sequencial das etapas (i) misturar em um misturador pelo menos uma argila em camadas (a), pelo menos uma carga adicional (b) e pelo menos um elastômero (c), de modo a pelo menos parcialmente deslaminar dita pelo menos uma argila em camadas dentro do pelo menos um elastômero; e (ii) adicionar à mistura preparada na etapa (i) pelo menos um cátion de alquilônio quaternário (d) selecionado de amônio de alquila quaternário ou fosfônio de alquila quaternário ou misturas dos mesmos, sem descarregar a mistura elastomérica após a etapa (i).

[45] De acordo com uma outra forma de realização preferida, tal processo é executado usando um misturador interno do tipo com rotores tangenciais (Banbury) ou com rotores de intertravamento (Intermix), mediante a realização sequencial das etapas (i) e (ii), que descarregam a mistura elastomérica após a etapa (i).

[46] De acordo com uma outra forma de realização preferida, tal processo é executado usando um misturador aberto do tipo moinho aberto mediante a realização sequencial das etapas (i) e (ii).

[47] De acordo com uma outra forma de realização preferida, tal processo é executado em misturadores contínuos do tipo Ko-Kneader (Buss),

ou do tipo parafuso duplo de co-rotação ou contra-rotação, pela alimentação de pelo menos um elastômero (c), pelo menos um argila em camadas (a) e pelo menos uma carga adicional (b) em uma primeira entrada de alimentação principal e/ou em um primeiro ou segundo alimentador lateral a jusante e pela coleta do extrusado. O extrusado é então alimentado para dentro da primeira entrada de alimentação principal de uma extrusora e o pelo menos um cátion de alquil ônio quaternário (d) selecionado de amônio de alquila quaternário ou fosfônio de alquila quaternário, ou mistura destes, é então alimentado no primeiro e/ou no segundo alimentador lateral a jusante.

[48] De acordo com uma outra forma de realização preferida, na etapa (i) do processo mencionado, a água pode ser adicionado juntamente com pelo menos um polímero elastomérico (c), pelo menos uma argila em camadas (a) e pelo menos uma carga adicional (b).

[49] De acordo com uma outra forma de realização preferida, dita argila em camadas possui uma área superficial BET, medida de acordo com Standard ISO 5794-1:2005, de cerca de 1 m²/g a cerca de 200 m²/g, de preferência de cerca de 20 m²/g a cerca de 150 m²/g, ainda mais preferivelmente de cerca de 10 m²/g a cerca de 110 m²/g.

[50] De acordo com mais uma forma de realização preferida, dita argila em camadas (a) possui um tamanho médio de partícula (D50) inferior ou igual a 70 micrômetros, de preferência inferior ou igual a 30 micrômetros, mais preferivelmente inferior ou igual a 10 micrômetros, ainda mais preferivelmente inferior ou igual a 5 micrômetros.

[51] O tamanho médio de partícula (D50) pode ser medido de acordo com métodos conhecidos na técnica tais como, por exemplo, por meio de um analisador de tamanho de partícula (por exemplo, Sedigraph 5100 da Micrometrics Instrument Corp): outros detalhes sobre a referida análise estão nos exemplos relatados em seguida.

[52] De acordo com uma forma de realização preferida, dita argila

em camadas (a) podem ser selecionadas, por exemplo, de filossilicatos tais como: esmectitas, por exemplo, montmorilonita, bentonita, nontronita, beidelita, volconscoita, hectorita, saponita, sauconita; vermiculita; haloisita; sericita; óxidos de aluminato; ou misturas dos mesmos. A montmorilonita é particularmente preferida. Estes materiais em camadas geralmente contêm cátions trocáveis tais como sódio (Na^+), cálcio (Ca^{2+}), potássio (K^+), ou magnésio (Mg^{2+}), presentes nas superfícies intercamadas.

[53] Exemplos de argilas em camadas que podem ser utilizadas de acordo com a presente invenção e são disponíveis comercialmente são os produtos conhecidos pelo nome de Dellite® HPS, Dellite® A, da Laviosa Chimica Mineraria S.p.A.; Cloisite® Na, da Southern Clays; Bentonite® AG/3 da DAI Cin S.p.A.

[54] De acordo com uma forma de realização preferida, dita pelo menos uma argila em camadas (a) é adicionada em uma quantidade de cerca de 3 pce a cerca de 120 pce, de preferência de cerca de 5 pce a cerca de 80 pce.

[55] De acordo com uma forma de realização preferida, dita carga adicional (b) pode ser adicionada em uma quantidade geralmente de 0 pce a 120 pce, de preferência de cerca de 10 pce a 90 pce. A carga adicional pode ser selecionada daqueles comumente usadas para os produtos fabricados reticulados, em particular para pneus, tais como, por exemplo, negro de fumo, sílica, alumina, aluminossilicatos, carbonato de cálcio, caulim, ou misturas dos mesmos.

[56] De preferência a carga adicional é selecionada entre negro de fumo, sílica e negro de fumo modificado com sílica.

[57] Os tipos de negro de fumo que podem ser utilizados de acordo com a presente invenção podem ser selecionados daqueles convencionalmente usados na produção de pneus, em geral tendo uma área superficial não menor do que 20 m^2/g (determinada por STSA - área de espessura estatística de

acordo com ISO 18852:2005), incluindo negro de fumo de estrutura específica e negro de fumo modificado com sílica, isto é, negro de fumo pelo menos parcialmente revestido com sílica.

[58] Exemplos de negro de fumo são CORAX® N330, N375, N326, N234, ECORAX® 1670, 1990 da Evonik; VULCAN® J, VULCAN® K, VULCAN® 7H da Cabot.

[59] A sílica que pode ser usada de acordo com a presente invenção pode ser geralmente uma sílica pirogênica ou, de preferência, uma sílica precipitada, com uma área superficial BET (medida de acordo com Standard ISO 5794-1: 2005) de cerca de 50 m²/g a cerca de 500 m²/g, de preferência de cerca de 70 m²/g a 200 m²/g.

[60] De acordo com uma forma de realização preferida, dito polímero elastomérico (c) pode ser selecionado, por exemplo, de (c1) polímeros elastoméricos de dieno que são comumente usados em composições elastoméricas reticuláveis com enxofre, que são particularmente adequadas para produzir pneus, ou seja, a partir de polímeros ou copolímeros elastoméricos com uma cadeia insaturada tendo uma temperatura de transição vítrea (T_g) geralmente abaixo de 20°C, de preferência na faixa de 0°C a -110°C. Estes 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 misturado com pelo menos um comonômero selecionado de monovinilarenos e/ou comonômeros polares. Preferivelmente, os polímeros ou copolímeros obtidos contêm ditos pelo menos um comonômero selecionado de monovinilarenos e/ou comonômeros polares em uma quantidade não superior a 60 % em peso.

[61] As diolefinas conjugadas geralmente contêm de 4 a 12, de preferência 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 misturas dos mesmos. O 1,3-butadieno ou isopreno é particularmente preferido.

[62] Os monovinilarenos que podem opcionalmente ser utilizados como comonômeros geralmente contêm de 8 a 20, de preferência 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 arilalquila de estireno tais como, por exemplo, α -metilestireno, 3-metilestireno, 4-propilestireno, 4-cicloexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-benzilestireno, 4-p-tolilestireno, 4-(4-fenilbutil)estireno, ou misturas dos mesmos. O estireno é particularmente preferível.

[63] Os comonômeros polares que podem ser opcionalmente usados podem ser selecionados, por exemplo, de: vinilpiridina, ácido acrílico e ésteres de ácido alquilacrílico, nitrilas, ou misturas dos mesmos, tais como, por exemplo, acrilato de metila, acrilato de etila, metacrilato de metila, metacrilato de etila, acrilonitrila, ou misturas dos mesmos.

[64] Preferivelmente, dito polímero elastomérico de dieno (c1) podem ser selecionado, por exemplo, de: cis-1,4-poliisopreno (natural ou sintético, de preferência de borracha natural), 3,4-poliisopreno, polibutadieno (em particular, polibutadieno com um alto teor de 1,4-cis), opcionalmente copolímeros de isopreno/isobuteno 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 misturas dos mesmos.

[65] Alternativamente, dito polímero elastomérico (c) pode ser selecionado, por exemplo, de (c2) polímeros elastoméricos de uma ou mais mono-olefinas com um comonômero olefínico ou seus derivados. As mono-olefinas podem ser selecionadas, por exemplo, de: etileno e α -olefinas

geralmente contendo de 3 a 12 átomos de carbono, tais como, por exemplo, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, ou misturas dos mesmos. Os seguintes são preferidos: copolímeros entre etileno e uma α -olefina, opcionalmente com um dieno; homopolímeros ou copolímeros de isobuteno destes com pequenas quantidades de um dieno, que são opcionalmente pelo menos parcialmente halogenados. O dieno opcionalmente presente geralmente contém de 4 a 20 átomos de carbono e é de preferência selecionado de: 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-hexadieno, 1,4-cicloexadieno, 5-etilideno-2-norborneno, 5-metileno-2-norborneno, vinilnorborneno, ou misturas dos mesmos. Entre estes, os seguintes são particularmente preferidos: copolímeros de etileno-propileno (EPR) ou copolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM); poliisobuteno; borrachas de butila; borrachas de halobutila, em particular clorobutila ou borrachas de bromobutila; ou misturas dos mesmos.

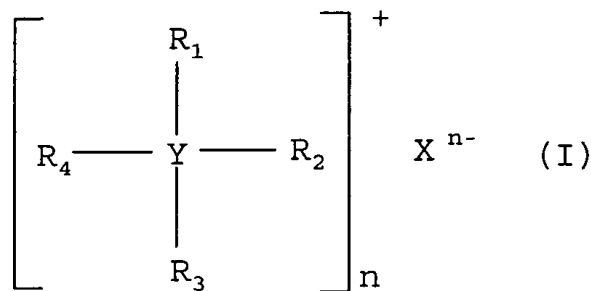
[66] As misturas dos polímeros elastoméricos de dieno (c1) acima mencionados com os polímeros elastoméricos (c2) acima mencionados, também podem ser usadas.

[67] Os polímeros elastoméricos acima relatados (c) podem opcionalmente ser funcionalizados pela reação com agentes adequados de terminação ou agentes de acoplamento. Em particular, os polímeros elastoméricos de dieno (c1) obtidos pela polimerização aniônica na presença de um iniciador organometálico (em particular um iniciador de organólítio) podem ser funcionalizados mediante a reação dos grupos organometálicos residuais derivados do iniciador com agentes de terminação adequados ou agentes de acoplamento tais como, por exemplo, iminas, carbodiimidas, haletos de alquilestanho, benzofenonas substituídas, alcoxissilanos ou ariloxissilanos (ver, por exemplo, a Patente Européia EP 451.604 ou as Patentes dos Estados Unidos US 4.742.124 ou US 4.550.142).

[68] Os polímeros elastoméricos acima relatados (c) podem opcionalmente incluir pelo menos um grupo funcional que pode ser

selecionado, por exemplo, de: grupos carboxílicos, grupos de carboxilato, grupos de anidrido, grupos de éster, grupos de epóxi, ou misturas dos mesmos.

[69] De acordo com uma forma de realização preferida, dito pelo menos um cátion de alquil ônio quaternário (d) pode ser selecionado, por exemplo, de amônio quaternários ou sais de fosfônio com a fórmula geral (I):



em que:

- Y representa N ou P;

- R₁, R₂, R₃ e R₄, que podem ser iguais ou diferentes um do outro, representam um grupo de alquila ou hidroxialquila C₁-C₂₀ linear ou ramificado; um grupo de alquenila ou hidroxialquenila C₁-C₂₀ linear ou ramificado; um grupo -R₅-SH ou -R₅-NH, em que R₅ representa um grupo de alquilenos C₁-C₂₀ linear ou ramificado; um grupo de arila C₆-C₁₈; um grupo de arilalquila ou alquilarila C₇-C₂₀; um grupo de cicloalquila C₅-C₁₈, dito grupo de cicloalquila possivelmente contendo heteroátomo tal como oxigênio, nitrogênio e enxofre;

- Xⁿ⁻ representa um ânion tal como o íon de cloreto, o íon de sulfato ou o íon de fosfato;

- n representa 1, 2 ou 3.

[70] Dito sal de alquil amônio ou alquil fosfônio é capaz de sofrer reações de troca iônica com os íons que, conforme já descrito acima, estão presentes nas superfícies de intercadas dos materiais em camadas.

[71] De acordo com uma forma de realização preferida, dito sal

alquil amônio ou alquil fosfônio está presente na composição elastomérica reticulável em uma quantidade de cerca de 0 pce a cerca de 50 pce, de preferência de cerca de 0,5 pce de cerca de 20 pce, mais preferivelmente de cerca de 1 pce a cerca de 10 pce.

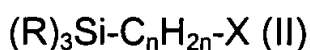
[72] Exemplos de sal de alquil amônio ou alquil fosfônio que podem ser usados de acordo com a presente invenção e estão disponíveis comercialmente são os produtos conhecidos pelo nome de Arquad® HC Pastilles, Arquad® 2HT-75, Arquad® MC-50, Duoquad® T-50, da Akzo Nobel, ou Bardac® LF 70 da Lonza.

[73] De acordo com uma forma de realização preferida, a relação (r) entre os moles de cátion de alquil ônio quaternário (d) e os moles de cátions trocáveis alcalinos e alcalinos terrosos presentes na quantidade utilizada da argila em camadas (a), deve ser a seguinte: $1,2 > r > 0,1$, mais preferivelmente $0,9 > r > 0,3$, ainda mais preferivelmente $0,8 > r > 0,5$.

[74] Os moles de cátions trocáveis alcalinos e alcalinos terrosos presentes na quantidade utilizada da argila em camadas são calculados pela multiplicação do valor da capacidade de troca catiônica (C.E.C.) pelo valor que expressa a quantidade utilizada da argila em camadas, onde a capacidade de troca catiônica é expressa em equivalentes/unidade de peso.

[75] Quando uma outra carga que compreende sílica está presente, um agente de acoplamento de silano (e) pode ser vantajosamente incorporado capaz de interagir com a sílica e de ligá-la ao(s) polímero(s) elastomérico(s) durante a vulcanização.

[76] De acordo com uma forma de realização preferida, dito agente de acoplamento de silano (e) pode ser selecionado daqueles tendo pelo menos um grupo de silano hidrolisável que pode ser identificado, por exemplo, pela seguinte fórmula geral (II):



em que os grupos R, que podem ser iguais ou diferentes entre

si, são selecionados de: grupos de alquila, alcóxi ou arilóxi ou de átomos de halogênio, com a condição de que pelo menos um dos grupos R é um grupo de alcóxi ou arilóxi; n é um número inteiro de 1 a 6, extremos incluídos; X é um grupo selecionado de: nitroso, mercapto, amino, epóxido, vinila, imida, cloro, $-(S)_mC_nH_{2n}-Si-(R)_3$ ou $-S-COR$, em que m e n são números inteiros de 1 a 6, extremos incluído, e os grupos R são definidos como acima.

[77] Entre os agentes de acoplamento de silano (e) que são particularmente preferidos são bis(3-trietoxissilil-propil)tetrassulfeto, bis(3-trietoxissililpropil)-dissulfeto, 3-octanoiltio-1-propiltriethoxissilano, 3-aminopropiltriethoxissilano. Ditos agentes de acoplamento podem ser utilizados como tais ou como uma mistura adequada com uma carga inerte (por exemplo, negro de fumo) de modo a facilitar a sua incorporação ao polímero elastomérico.

[78] De acordo com uma forma de realização preferida, dito agente de acoplamento de silano (e) está presente na composição elastomérica reticulável em uma quantidade de 0 pce a 25 pce, de preferência de 0,5 pce a 10 pce, mais preferivelmente de 1 pce a 5 pce.

[79] De acordo com uma forma de realização preferida, (f) pelo menos um composto doador de metileno e (g) pelo menos um composto aceitador de metileno podem ser adicionados. Dito pelo menos um composto doador de metileno (f) pode ser usado em quantidades de cerca de 0,1 pce a cerca de 15 pce, de preferência de cerca de 0,3 pce a cerca de 10 pce. Dito pelo menos um composto aceitador de metileno (g) é adicionado em quantidades de cerca de 0,4 pce a cerca de 20 pce, de preferência de cerca de 0,8 pce a cerca de 15 pce.

[80] De acordo com uma forma de realização preferida, dito pelo menos um composto doador de metileno (f) pode ser selecionado, por exemplo, de: hexametilenotetramina (HMT); hexametoximetilmelamina (HMMM); formaldeído; paraformaldeído; trioxano; 2-metil-2-nitro-1-

propanal; resinas de melamina substituída tais como resinas de oximetilmelamina N-substituída; compostos de glicoluril tal como glicoluril tetrametoximetila; resinas de uréia-formaldeído tais como resinas de uréia-formaldeído butilada; ou misturas dos mesmos. Hexametilenotetramina (HMT) ou hexametoximetilmelamina (HMMM) são particularmente preferidas. Dito pelo menos um composto doador de metileno (f) pode ser usado como tal, ou como uma mistura adequada com uma carga inerte tal como, por exemplo, sílica.

[81] De acordo com uma forma de realização preferida, dito pelo menos um composto aceitador de metileno (g) pode ser selecionado, por exemplo, de: resorcinol, catecol, hidroquinona, pirogalol, floroglucinol, 1-naftol, 2-naftol, resinas fenólicas obtidas a partir da condensação de um fenol opcionalmente substituído com um aldeído tal como, por exemplo, formaldeído, acetaldeído, furfural (por exemplo, resina de resorcinol-formaldeído); resorcinol modificado tal como, por exemplo, o produto Ulti-Pro® 100 da Indspec Chemical Corp, ou misturas dos mesmos. O resorcinol é particularmente preferido.

[82] Dito pelo menos um composto doador de metileno (f) e dito pelo menos um composto aceitador de metileno (g) também podem ser adicionados no processo de acordo com a invenção na forma pré-condensada (condensado antes de ser adicionado a dita composição elastomérica reticulável) tal como, por exemplo: resina de resorcinol-formaldeído, resinas de melamina substituída tais como resinas de oximetilmelamina N-substituídas, ou misturas dos mesmos. Ditas resinas pré-condensadas são capazes de auto-reticular visto que elas contêm diferentes grupos reativos.

[83] De acordo com uma outra forma de realização preferida, dita composição elastomérica reticulável pode ainda compreender um tensoativo não catiônico (h).

[84] De acordo com uma outra forma de realização preferida, um

tensoativo não catiônico (h) pode ser adicionado juntamente com pelo menos um polímero elastomérico (c), pelo menos uma argila em camadas (a) e pelo menos uma carga ativa (b).

[85] De acordo com mais uma forma de realização preferida, um outro silano (m) pode ser adicionado juntamente com pelo menos um polímero elastomérico (c), pelo menos uma argila em camadas (a) e pelo menos uma carga adicional (b).

[86] De acordo com uma outra forma de realização preferida, um tensoativo não catiônico e um silano podem ser adicionados juntamente com pelo menos um polímero elastomérico (c), pelo menos uma argila em camadas (a) e pelo menos uma carga adicional (b).

[87] Exemplos de tensoativos não catiônicos, são os ácidos graxos saturados e insaturados, contendo um ou mais grupos carboxílicos. Exemplos de ácidos graxos saturados contendo um grupo carboxílico são: ácido esteárico, ácido araquídico, ácido palmítico.

[88] Exemplos de ácidos graxos monoinsaturados contendo um grupo carboxílico são: ácido oleico, ácido erúico, ácido palmitoleico, ácido miristoleico. Exemplos de ácidos graxos poliinsaturados contendo um grupo carboxílico são: ácido linoleico, ácido linolênico, ácido araquidônico, ácido eicosapentaenóico, ácido docosaexaenóico. Exemplos de ácidos dicarboxílicos são: ácido pentanodióico, ácido hexanodióico, ácido heptanodióico, ácido octanodióico, ácido nonanodióico, ácido decanodióico.

[89] O pneu produzido de acordo com o processo da invenção pode ser submetido à reticulação de acordo com técnicas conhecidas, em particular com sistemas de vulcanização com base em enxofre usados para polímeros elastoméricos. Para esta finalidade, na composição, após uma ou mais etapas de processamento termomecânico, um agente de vulcanização à base de enxofre é incorporado juntamente com aceleradores de vulcanização. Na etapa final de processamento, a temperatura é geralmente mantida abaixo de

120°C e preferivelmente abaixo de 100°C, de modo a evitar qualquer fenômeno indesejado de pré-reticulação.

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

[91] Os ativadores que são particularmente eficazes são os compostos de zinco, e em particular ZnO, ZnCO₃, 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 ácidos graxos, e também BiO, PbO, Pb₃O₄, PbO₂, ou misturas dos mesmos.

[92] Os aceleradores que são comumente usados podem ser selecionados, por exemplo, de: ditiocarbamatos, guanidina, tiouréia, tiazóis, sulfonamida, tiuranas, aminas, xantatos, ou misturas dos mesmos.

[93] Dito material elastomérico reticulável pode compreender outros aditivos comumente utilizados selecionados na base da aplicação específica para a qual o material se destina. Por exemplo, o que segue pode ser adicionado a dito material elastomérico reticulável: antioxidantes, agentes anti-envelhecimento, plastificantes, adesivos, agentes anti-ozônio, resinas de modificação, fibras, ou misturas dos mesmos.

[94] Além do mais, para o propósito de melhorar a capacidade de processamento, um plastificante geralmente selecionado de óleos minerais, óleos vegetais, óleos sintéticos ou misturas dos mesmos, tais como, por exemplo, óleo aromático, óleo naftênico, ftalatos, óleo de soja, ou misturas dos mesmos, podem ser adicionados a dito material elastomérico reticulável. A quantidade de plastificante geralmente varia de 0 pce a 70 pce, de preferência de 5 pce de 30 pce.

[95] O processo para a produção do pneu de acordo com a presente invenção pode ser realizado de acordo com as técnicas e utilização dos

mecanismos que são conhecidos na técnica.

Breve descrição dos desenhos

[96] A presente invenção será agora ilustrada com mais detalhes por meio das formas de realização ilustrativas, com referência à Figura em anexo 1 (Fig. 1), que é uma vista em corte transversal de uma parte do pneu para rodas de veículo.

Descrição detalhada das formas de realização preferidas

[97] Com referência à Figura. 1, “a” indica uma direção axial e “r” indica uma direção radial. Para simplificar, a Fig. 1 mostra apenas uma parte do pneu, a parte restante não representada sendo idêntica e disposta simetricamente com relação à direção radial “r”.

[98] O pneu (100) compreende pelo menos uma lona de carcaça (101), as margens laterais opostas que são associados com as respectivas estruturas de talão (103) compreendendo pelo menos um núcleo de talão (102) e pelo menos uma carga de talão (104). A associação entre a lona de carcaça (101) e o núcleo de talão (102) é conseguida aqui pela regressão das bordas laterais opostas da lona de carcaça (101) em torno do núcleo de talão (102) de modo a formar a assim chamada carcaça de dobra (101a), conforme mostrado na Fig. 1.

[99] Alternativamente, o núcleo de talão convencional (102) pode ser substituído com pelo menos uma inserção anular formada de arames emborrachados dispostos em espirais concêntricas (não representado na Fig. 1) (ver, por exemplo, os Pedidos de Patente Européia EP 928.680 ou EP 928.702).

[100] A lona de carcaça (101) geralmente compreende uma pluralidade de cordões de reforço dispostos paralelos um ao outro e pelo menos parcialmente revestidos com uma camada de uma composição elastomérica reticulada. Estes cordões de reforço são geralmente produzidos de fibras têxteis, por exemplo, raíom, náilon ou tereftalato de polietileno, ou

de arames de aço trançados entre si, revestidos com uma liga de metal (por exemplo, ligas de cobre/zinco, zinco/manganês, zinco/molibdênio/cobalto, e outros mais).

[101] A lona de carcaça (101) é geralmente do tipo radial, isto é, incorpora os cordões de reforço dispostos em uma direção substancialmente perpendicular em relação a uma direção circunferencial.

[102] O núcleo de talão (102) é incluído em uma estrutura de talão (103), definido ao longo de uma borda interna circunferencial do pneu (100), com a qual o pneu se encaixa em um aro (não representados na Fig. 1) formando parte de uma roda de veículo. O espaço definido por cada dobra de carcaça (101a) contém uma carga de talão (104).

[103] Uma camada anti-abrasiva (105), é geralmente colocada em uma posição axial externa em relação à dobra de carcaça (101a).

[104] Uma estrutura de cinta (106) é aplicada ao longo da circunferência da lona de carcaça (101). Na forma de realização particular da Fig. 1, a estrutura de cinta (106) compreende duas tiras de cinta (106a, 106b) que incorporam uma pluralidade de cordões de reforço, tipicamente cordões de metal, que estão paralelos entre si em cada faixa e interseção com relação à faixa adjacente, orientada de modo a formar um ângulo predeterminado em relação à direção circunferencial. Na tira de cinta radialmente ultraperiférica (106b), pelo menos uma camada de reforço de grau zero (106c) pode opcionalmente ser aplicada, comumente conhecida como uma “cinta 0°”, que geralmente incorpora uma pluralidade de cordões de reforço, tipicamente cordões têxteis, dispostos em um ângulo de poucos graus, tipicamente em uma faixa de 0 a 5 graus em relação a uma direção circunferencial, geralmente revestida com uma composição elastomérica reticulada.

[105] A faixa de rodagem (109), cujas bordas laterais estão conectadas nas paredes laterais (108), é aplicada circunferencialmente em uma posição radialmente externa à estrutura de cinta (106).

[106] Externamente, a faixa de rodagem (109) possui uma superfície de rolamento (109a) projetada para entrar em contacto com o solo. Sulcos circunferenciais que são conectados por ranhuras transversais (não representadas na Fig. 1) de modo a definir uma pluralidade de nervuras e/ou blocos de várias formas e tamanhos distribuídos sobre a superfície de rolamento (109), são geralmente produzidos nesta superfície (109), que é representada pela simplicidade na Fig. 1 como sendo lisa.

[107] Uma parede lateral (108), também é aplicada externamente sobre a lona de carcaça (101), esta parede lateral se estendendo, em uma posição axial externa, do talão (103) até a extremidade da estrutura de cinta (106).

[108] Uma subcamada de rodagem (111), pode ser colocada entre a estrutura de cinta (106) e a faixa de rodagem (109). Conforme representado na Fig. 1, a subcamada de rodagem (111) pode ter uma espessura uniforme. Alternativamente, a subcamada de rodagem (111) pode ter uma espessura variável na direção transversal. Por exemplo, a espessura pode ser maior perto de suas bordas externas do que em uma zona central. Na fig. 1, dita subcamada de rodagem (111) se estende sobre uma superfície substancialmente correspondente à superfície do desenvolvimento de dita estrutura de cinta (106). Alternativamente, dita subcamada de rodagem (111) estende-se apenas ao longo de pelo menos uma parte do desenvolvimento de dita estrutura de cinta (106), por exemplo, nas partes laterais oposta da referida estrutura de cinta (106) (não representado na Fig. 1.).

[109] Uma tira produzida de material elastomérico (110), comumente conhecida como uma “mini-parede lateral”, pode opcionalmente estar presente na zona de conexão entre as paredes laterais (108) e a faixa de rodagem (109), esta mini-parede lateral geralmente sendo obtida pela co-extrusão com a faixa de rodagem e permitindo uma melhora na interação mecânica entre a faixa de rodagem (109) e as paredes laterais (108).

Alternativamente, a parte final da parede lateral (108) diretamente cobre a borda lateral da faixa de rodagem (109).

[110] No caso dos pneus sem câmara, uma primeira camada (112), geralmente conhecida como um “forro”, que fornece a impermeabilidade necessária ao ar de inflação dos pneus, também pode ser fornecida em uma posição interna em relação à lona de carcaça (101).

[111] Além disso, uma segunda camada (não mostrada na Fig. 1) geralmente conhecida como um “forro interno”, pode ser colocada entre o forro (112) e a lona de carcaça (101).

[112] O pneu acabado mostrado na figura 1 pode ser produzido de acordo com os métodos e utilização de mecanismos que são conhecidos na técnica, como descrito, por exemplo, na Patente Européia EP 199.064, ou na Patente dos Estados Unidos US 4.872.822 ou US 4.768.937. Tipicamente, dito processo inclui a fabricação de um pneu bruto (ou verde) mediante a montagem dos vários elementos estruturais acima descritos em um ou mais suportes (por exemplo, um ou mais tambores), e subsequentemente moldagem e vulcanização do pneu bruto.

[113] Pelo menos um dos elementos estruturais acima compreende uma composição elastomérica reticulável incluindo uma argila em camadas. A composição elastomérica reticulável é preparada pela mistura de pelo menos uma argila em camadas, pelo menos uma outra carga e pelo menos um elastômero, de modo a pelo menos parcialmente deslaminar dita pelo menos uma argila em camadas. Depois, pelo menos um cátion de alquil ônio quaternário, selecionado de amônio de alquila quaternário ou fosfônio de alquila quaternário, ou mistura destes, é adicionado à mistura assim preparada. De preferência, o pelo menos um elemento estrutural pode compreender pelo menos um dos seguintes: faixa de rodagem, ou dito par de paredes laterais, ou dita subcamada de rodagem, ou dita carga de talão, ou dito par de inserções laterais, ou dita camada anti-abrasiva. A composição

elastomérica reticulável obtida com descrita acima também pode ser utilizada para outros elementos emborrachados do pneu, tais como, por exemplo, a composição utilizada para emborrachar os cordões de reforço utilizados no pneu.

[114] No que segue, vários exemplos de preparação da composição elastomérica reticulável que compreende uma argila em camadas serão ilustrados. Estes exemplos são fornecidos para propósitos puramente indicativos e sem qualquer limitação desta invenção. Uma série de resultados de testes executados e que mostra as propriedades melhoradas das composições elastoméricas obtidas também serão ilustradas.

[115] Em particular, as composições elastoméricas reticuláveis descritas abaixo foram submetidas à medição do “tempo de queima” a 127 °C, de acordo com Standard ISO 289-2:1994.

[116] As propriedades mecânicas estáticas, de acordo com Standard ISO 37:1994, foram medidas em amostras das composições elastoméricas vulcanizadas a 170°C, durante 10 min.

[117] As propriedades mecânicas dinâmicas foram medidas utilizando um dispositivo dinâmico Instron no modo de tração-compressão, de acordo com os seguintes métodos. Um pedaço de teste da composição elastomérica reticulada (vulcanizadas a 170°C, durante 10 min) tendo uma forma cilíndrica (comprimento = 25 mm; diâmetro = 12 mm), compressão-pré-carregada até uma deformação longitudinal de 10 % em relação ao comprimento inicial, e mantida na temperatura prefixada (23 °C, 70°C ou 100 °C) durante toda a duração do teste, foi submetido a uma tensão dinâmica sinusoidal tendo uma amplitude de $\pm 3,5$ % em relação ao comprimento sob pré-carga, com uma frequência de 100 Hz. As propriedades mecânicas dinâmicas são expressas em termos de módulo elástico dinâmico (E') e valores 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').

[118] As propriedades mecânicas dinâmicas obtidas usando um reômetro Monsanto R.P.A. 2000 foram medidas de acordo com o seguinte método. Os espécimes de teste cilíndricos com pesos na faixa de 4,5 g a 5,5 g foram obtidos mediante a punção da composição elastomérica reticulável, vulcanizados a 170°C, durante 10 minutos e depois foram submetidos à medição de (G') a 70 °C, frequência 1 Hz, deformação 3 % e 10 %.

[119] Além disso, as composições elastoméricas reticuláveis foram submetidas ao teste de aderência (descascar), como descrito no que segue.

[120] Pedacos de teste de duas camadas foram preparados para medir a força da descasque, através da sobreposição de duas camadas da mesma composição elastomérica não reticulada, seguido por reticulação (a 170 °C, durante 10 minutos). Em detalhes, os pedaços de teste foram preparados como se segue. Cada composição elastomérica foi calandrada de modo a obter uma lâmina com espessura igual a 3 mm $\pm$ 0,2 mm. A partir da lâmina assim produzida placas foram obtidas com dimensões iguais a 220 mm ($\pm$ 1,0 mm) x 220 mm ($\pm$ 1,0 mm) x 3 mm ($\pm$ 0,2 mm), marcando a direção da calandragem. Um lado de cada placa foi protegido com uma lâmina de polietileno, enquanto que um tecido de reforço feito de poliamida emborrachada com uma espessura de 0,88 mm $\pm$ 0,05 milímetros foi aplicado no lado oposto, que orienta os filamentos na direção de calandragem, e rolamento do compósito assim montado de modo a conseguir uma boa aderência entre o tecido e a composição elastomérica não reticulada. Após o esfriamento, as lâminas foram produzidas a partir do compósito assim obtido, por punção, estas lâminas tendo dimensões iguais a 110 mm ($\pm$ 1,0 mm) x 25 mm (+ 1,0 mm) x 3,88 mm ($\pm$ 0,05 mm), tendo o cuidado de garantir que o eixo principal de cada lâmina foi orientado na direção dos filamentos do tecido.

[121] A primeira lâmina produzida da composição elastomérica reticulável obtida como descrita acima (isto é, a composição elastomérica

reticulável obtida nos Exemplos de 1 a 4) que constitui a primeira camada foi colocada em um molde, a película de polietileno foi removida, duas tiras Mylar® atuando como separadores laterais (espessura = 0,2 mm) foram aplicadas lateralmente e uma terceira tira de novo feita de Mylar® (espessura = 0,045 mm) foi aplicada a uma extremidade da lâmina de modo a criar uma curta seção livre não aderente à segunda camada. Uma segunda folha feita da mesma composição elastomérica reticulável acima descrita, da qual a película de polietileno foi anteriormente removida, foi depois aplicada à primeira lâmina assim preparada, que constitui a segunda camada (a primeira camada e a segunda camada sendo produzidas da mesma composição elastomérica reticulável), obtendo-se assim uma peça de teste que foi depois reticulada por meio de aquecimento a 170°C, durante 10 min, em uma prensa.

[122] Subsequentemente, as peças de teste reticuladas como descrito acima foram condicionadas em temperatura ambiente ($23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$) durante pelo menos 16 horas e foram depois submetidas ao teste de descasque usando um dinamômetro Zwick Z005, cujos grampos foram aplicados na seção livre de cada camada. Uma velocidade de tração igual a $260\text{ mm/min} \pm 20\text{ mm/min}$ foi então aplicada e os valores de força de descasque foram assim medidos, expressos em Newtons (N), como o valor médio calculado para duas peças de teste. Os mesmos testes foram realizados com os pedaços de teste reticulados como descrito acima e condicionados a 100°C durante pelo menos 16 horas: os valores da força de descasque foram assim medidos, expressos em Newtons (N), como o valor médio calculado para duas peças de teste.

AMOSTRAS de 1 a 4

AMOSTRA 1 – Comparativa

[123] O material elastomérico da Amostra 1 na Tabela 1 foi preparado como se segue (as quantidades dos vários componentes são dadas em pce). Na Etapa 1.0, Borracha de Isopreno (IR) foi introduzida em um misturador interno tipo Banbury® (modelo Pomini PL 1.6) a $70\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ e

foi mastigado durante 30 segundos com rotores girando a 75 rpm. O negro de fumo foi então alimentado e a mistura foi realizada durante 2,5 minutos (Etapa 1.1). Depois, (Etapa 1.2), silano e anidrido ftálico foram introduzidos no misturador e a mistura foi executada por mais 2 minutos, após o que a mistura padrão foi descarregada a $145\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. Na Fase 2, a mistura padrão, ácido esteárico, óxido de zinco e 6PPD foram introduzidos no misturador a $70\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, misturados por cerca de 3,5 minutos e finalmente descarregados a $125 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$. A mistura produtiva foi executada em um moinho de dois rolos mediante a adição de enxofre, DCBS e PVI na mistura padrão, em 50 a 70°C durante cerca de 5 minutos.

AMOSTRA 2 – Comparativa

[124] A Amostra 2 foi preparada como a Amostra 1, exceto que na Etapa 1.1, a argila em camadas organicamente modificada (Dellite 67G), isto é, uma argila pré-intercalada de uma natureza hidrofóbica onde 45 % em peso de di(sebo hidrogenado)-dimetilamônio está presente, foi adicionada à borracha de isopreno juntamente com Negro de Fumo.

AMOSTRA 3 – Comparativa

[125] A Amostra 3 foi preparada como a Amostra 1, exceto que na Etapa 1.1, a argila em camadas nanodimensionada (DELLITE HPS) e o sal de amônio (Arquad HC) foram adicionados à borracha de isopreno juntamente com o negro de fumo.

AMOSTRA 4 – Invenção

[126] A Amostra 4 foi preparada como a Amostra 1, exceto que na Etapa 1.1, a argila em camadas nanodimensionada (DELLITE HPS) foi adicionada à borracha de isopreno juntamente com negro de fumo e na Etapa 1.2 o sal de amônio (Arquad HC) foi alimentado ao misturador interno.

TABELA 1

Amostra	1 (*)	2 (*)	3 (*)	4
Fase 1 - Etapa 1,0				
IR	100	100	100	100
Fase 1 - Etapa 1,1				

Negro de fumo	60,0	50,0	50,0	50,0
Dellite® 67G	0	8,3	0	0
Dellite® HPS	0	0	4,8	4,8
Arquad HC	0	0	3,5	0
Fase 1 - Etapa 1,2				
Arquad HC	1 0	0	0	3,5
Fase 1 - Etapa 1,3				
Silane NXT	0,8	0,8	0,8	0,8
Anidrido ftálico	1,0	1,0	1,0	1,0
Fase 2				
ZnO	4,0	4,0	4,0	4,0
Ácido esteárico	2,0	2,0	2,0	2,0
6PPD	2,0	2,0	2,0	2,0
Mistura produtiva				
Enxofre	2,0	2,0	2,0	2,0
DCBS	1,8	1,8	1,8	1,8
PVI	0,3	0,3	0,3	0,3

(*): comparativa.

[127] IR: cis-1,4-poliisopreno, SKI3 da Nizhnekamskneftechim Export;

[128] Negro de Fumo: N326, da Cabot.

[129] Dellite® 67G: da Laviosa Chimica Mineraria S.p.A., 45 % em peso de di(sebo hidrogenado)dimetilamônio está presente.

[130] Dellite® HPS: da Laviosa Chimica Mineraria S.p.A, com uma capacidade de troca catiônica igual a 128 mEq/100 g.

[131] Arquad® HC Pastilles: cloreto de di(sebo hidrogenado)dimetilamônio (Akzo Nobel) foi adquirido da Akzo Nobel com 98,5 como um valor típico de pureza química e a seguinte distribuição de cadeia de alquila (em % em peso) dos substituintes de sebo: < C12 = 1, C14 = 4, C16 = 31, C18 = 64.

[132] 6PPD: N-(1,3-dimetilbutil)-N-fenil-p-fenilenodiamina, da Crompton

[133] NXT Silane: 3-octanoiltio-1propiltriethoxissilano, da Momentive

[134] ZnO: da Zincol Ossidi

[135] ácido esteárico: da Sogis

[136] Enxofre: da Solfotecnica

[137] DCBS: benzotiazil-2-dicicloexil-sulfenamida, Vulkacit®
DZ/EGC, da Lanxess

[138] PVI: inibidor da pré-vulcanização: cicloexil-tioptalimida,
Santogard PVI, da Flexsys

Caracterização dos materiais elastoméricos reticuláveis da Tabela 1.

[139] Os materiais elastoméricos reticuláveis da Tabela 1 foram caracterizados aplicando os métodos descritos acima: os resultados são relatados na seguinte Tabela 2.

[140] Os dados na Tabela 2 mostram que o material elastomérico reticulável preparado na Amostra 4 possui propriedades superiores versus os materiais elastoméricos reticuláveis preparados de acordo com as Amostras de 1 a 3. Todos os materiais elastoméricos contendo uma organoargila apresentaram melhor alongamento na ruptura em relação ao material preparado de acordo com a Amostra 1, suprido apenas com negro de fumo. No entanto, o material elastomérico reticulável preparado na Amostra 4 é dotado com uma viscosidade Mooney mais baixa no que diz respeito tanto à organoargila livre quanto às composições com base em organoargila. Além disso, o material elastomérico reticulável preparado na Amostra 4 mostra a capacidade termoplástica mais baixa e a menor Tan Delta em relação a qualquer um dos outros materiais, assim para qualquer um dos outros materiais com base em organoargila. O material elastomérico reticulável preparado na Amostra 4 também mostra o Delta G' mais baixo, isto é, o menor efeito de Payne, com relação a qualquer um dos outros materiais com base em organoargila. Os resultados referentes ao descascamento também são melhores para o material elastomérico preparado de acordo com a Amostra 4.

TABELA 2

AMOSTRA	1(*)	2 (*)	3 (*)	4
Mooney (MU) (100°C, 1+4)	75,8	61,7	62,6	59
PROPRIEDADES MECÂNICAS ESTÁTICAS				

Módulo 50 % (CA0,5)(MPa)	1,30	1,38	1,33	1,31
Módulo 100 % (CA1)(MPa)	2,25	2,33	2,24	2,24
Módulo 300 % (CA3)(MPa)	11,63	9,57	9,96	9,92
Tensão na ruptura (MPa)	20,94	20,27	21,90	21,72
Alongamento na ruptura (%)	491,8	534,6	547,2	545,5
PROPRIEDADES MECÂNICAS DINÂMICAS (Instron)				
E' (10°)	7,957	9,207	8,430	7,825
E' (23°)	6,952	8,103	7,469	6,996
E' (70°)	5,290	5,870	5,610	5,568
$\Delta E'$ (10°C - 70°C)	2,666	3,336	2,820	2,258
$\Delta E' [(10^\circ\text{C} - 70^\circ\text{C})/10^\circ\text{C}]\%$	33,5%	36,2%	33,4%	28,9%
Tan delta (10°)	0,287	0,293	0,272	0,257
Tan delta (23°)	0,218	0,251	0,219	0,205
Tan delta (70°)	0,150	0,180	0,160	0,143
CURVA DE DEFORMAÇÃO (10 Hz 70°C)				
G' (3%) (MPa)	2,00	1,90	1,94	1,87
Delta G' (3% - 10%) (MPa)	0,56	0,60	0,60	0,55
Força de descascamento (N) (23 °C)	185	113	137	186
Força de descascamento (N) (100 °C)	141	98	94	152

(*): comparativa.

AMOSTRAS de 5 a 8

Preparação dos materiais elastoméricos

AMOSTRA 5 – Comparativa

[141] O material elastomérico da Amostra 5 na Tabela 3 foi preparado como se segue (as quantidades dos vários componentes são dadas em pce). Na Etapa 1.0, Borracha de Isopreno (IR) foi introduzida em um misturador interno tipo Banbury® (modelo Pomini PL 1.6) a 70 °C $\pm$ 5°C e foi mastigada durante 30 segundos com rotores girando a 75 rpm. O negro de fumo e resorcinol foram então alimentados e a mistura foi realizada durante cerca de 2,5 minutos (Etapa 1.1). Depois o negro de fumo remanescente foi adicionado e após mais 2 minutos de mistura

(Etapa 1.2), a mistura padrão foi descarregada a $145\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. Na Fase 2, a mistura padrão, ácido esteárico, óxido de zinco e 6PPD foram introduzidos no misturador interno a $70\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, misturados durante cerca de 3,5 minutos. A mistura padrão foi finalmente descarregada a $125 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$. A mistura produtiva foi executada em um moinho de dois rolos mediante a adição de enxofre, HMT e DCBS na mistura padrão, em 50 a 70°C durante cerca de 5 minutos.

AMOSTRA 6 – Comparativa

[142] A Amostra 6 foi preparada como a Amostra 5, exceto que na Etapa 1.1, a argila em camadas nanodimensionada (DELLITE HPS), o sal de amônio (Arquad HC) e silano TESPT foram adicionados à borracha de isopreno juntamente com o negro de fumo e resorcinol.

AMOSTRA 7 – Invenção

[143] A Amostra 7 foi preparada como a Amostra 5, exceto que na Etapa 1.1, a argila em camadas nanodimensionada (DELLITE HPS) e o silano TESPT foram adicionados à borracha de isopreno juntamente com negro de fumo e resorcinol, e que na Etapa 1.2 o sal de amônio (Arquad HC) foi alimentado ao misturador interno juntamente com o negro de fumo remanescente.

AMOSTRA 8 – Invenção

[144] A Amostra 8 foi preparada como a Amostra 5, exceto que na Etapa 1.1, a argila em camadas nanodimensionada (DELLITE HPS) e o silano TESPT foram adicionados à borracha de isopreno juntamente com negro de fumo e resorcinol, e que na Etapa 1.2 o sal de amônio (Arquad HC) e água foram alimentados ao misturador interno juntamente com o negro de fumo remanescente.

TABELA 3

AMOSTRAS	5 (*)	6 (*)	7	8
Fase 1 – Etapa 1,0				
IR	100	100	100	100
Fase 1 – Etapa 1,1				

Negro de fumo	68	63	63	63
DELLITE HPS	0	2,88	2,88	2,88
ARQUAD HC	0	2,12	0	0
TESPT	0	2	2	2
Ressorcinol	1,3	1,3	1,3	1,3
Fase 1 – Etapa 1,2				
ARQUAD HC	0	0	2,12	2,12
Negro de fumo	2	2	2	2
H ₂ O	0	0	0	0,85
Fase 2				
Ácido esteárico	2	2	2	2
ZnO	7	7	7	7
6PPD	2	2	2	2
Mistura produtiva				
HMT	0,4	0,4	0,4	0,4
DCBS	1,5	1,5	1,5	1,5
Enxofre	4,45	4,45	4,45	4,45

(*): comparativa.

[145] IR: cis-1,4-poliisopreno, SKI3 da Nizhnekamskneftechim Export;

[146] Negro de Fumo: N326, da Cabot.

[147] Dellite® 67G: da Laviosa Chimica Mineraria S.p.A., com uma capacidade de troca catiônica igual a 128 ,Eq/100 g.

[148] Arquad® HC Pastilles: cloreto de di(sebo hidrogenado)-dimetilamônio (Akzo Nobel) foi adquirido da Akzo Nobel com 98,5 como um valor típico de pureza química e a seguinte distribuição de cadeia de alquila (como % em peso) dos substituintes de sebo: < C12 = 1, C14 = 4, C16 = 31, C18 = 64.

[149] TESPT: bis(3-trietoxissililpropil)tetrassulfeto da Degussa-Evonik

[150] HMT: hexametenotetraamina, Cohedur H30 da Lanxess (DE)

[151] 6PPD: N-(1,3-dimetilbutil)-N-fenil-p-fenilenodiamina, da Crompton

[152] ZnO: da Zincol Ossidi

[153] ácido esteárico: da Sogis

[154] Enxofre: da Solfotecnica

[155] DCBS: benzotiazil-2-dicicloexil-sulfenamida, Vulkacit®

DZ/EGC, da Lanxess

Caracterização dos materiais elastoméricos reticuláveis da Tabela 3.

[156] Os materiais elastoméricos reticuláveis da Tabela 3 foram caracterizados aplicando os métodos descritos acima: os resultados são relatados na seguinte Tabela 4.

TABELA 4

AMOSTRAS	5 (*)	6 (*)	7	8
PROPRIEDADES MECÂNICAS ESTÁTICAS				
Mooney (MU) (100°C, 1+4)	88,5	84,6	79,4	80,4
Módulo 100 % (CA1) (MPa)	2,74	4,53	4,08	4,02
Módulo 300 % (CA3) (MPa)	14,32	17,62	16,12	16,16
Tensão na ruptura (MPa)	21,14	20,23	18,28	15,65
Alongamento na ruptura (%)	440,3	370,3	363,0	320,6
Dureza IRHD (23°C)	69,3	83,3	82,2	79,9
Dureza IRHD (70°C)	65,1	80,8	79,3	76,9
PROPRIEDADES MECÂNICAS DINÂMICAS				
E' (10°C)	10,251	16,587	14,148	13,543
E' (23°C)	8,942	14,314	12,433	11,812
E' (70°C)	6,969	11,532	10,090	9,763
E' (10°C - 70°C)	3,282	5,055	4,058	3,780
$\Delta E' [(10^\circ\text{C} - 70^\circ\text{C})/10^\circ\text{C}]\%$	32%	30,4%	28,7%	27,9%
Tan delta (10°C)	0,261	0,219	0,212	0,211
Tan delta (23°C)	0,211	0,177	0,167	0,166
Tan delta (70°C)	0,131	0,110	0,119	0,101
G' (3,2%) [MPa]	2,309	3,650	3,082	2,883
$\Delta G'(3,2-10)$ [MPa]	0,633	1,172	0,973	0,844
Força de descascamento (N) (23°C)	154	112	166	137
Força de descascamento (N) (100 °C)	133	68	145	121

(*): comparativa.

[157] Os dados na Tabela 4 mostram que o material elastomérico reticulável preparado como Amostra 7 e como Amostra 8 são dotados com uma viscosidade mais baixa em relação aos materiais preparados nas Amostras comparativas, com e sem a argila em camadas nanodimensionada organomodificada. Além disso, os materiais elastoméricos reticuláveis preparados como Amostra 7 e como Amostra 8 apresentam propriedades de

tração similares no que diz respeito ao material preparado como Amostra comparativa 6, enquanto que as propriedades mecânicas dinâmicas são claramente melhoradas. De fato, a argila em camadas nanodimensionada organomodificada efetua uma redução substancial da capacidade termoplástica dos materiais das Amostras 7 e 8: isto significa que o módulo dinâmico (E') pode ser melhorada em alta temperatura, em relação ao material preparado na Amostra comparativa 5 que não contém qualquer argila em camadas nanodimensionada, sem observar um supra-compensação indesejada dos valores (E') em baixas temperaturas, como pode ser observado no material elastomérico preparado na Amostra comparativa 6. Melhora das propriedades mecânicas dinâmicas expressas através do módulo de cisalhamento pode ser observada igualmente: os materiais elastoméricos das Amostras 7 e 8 são caracterizados por valores extraordinariamente baixos de $\Delta G'$, isto é, por um efeito Payne notavelmente menor, com relação ao material preparado na Amostra comparativa 6.

AMOSTRAS de 9 a 13

Preparação dos materiais elastoméricos

AMOSTRA 9 – Comparativa

[158] O material elastomérico da Amostra 9 na Tabela 5 foi preparado seguindo o mesmo procedimento adotado para a Amostra 1 da Tabela 1 (as quantidades dos vários componentes são dadas em pce).

AMOSTRA 10 – Comparativa

[159] O material elastomérico de Amostra 10 da Tabela 5 foi preparado como Amostra 9, exceto que na Etapa 1.1, Arquad HC foi adicionado à borracha de isopreno juntamente com negro de fumo e a argila em camadas nanodimensionada DELLITE HPS.

AMOSTRA 11 – Invenção

[160] A Amostra 11 foi preparada como a Amostra 9, exceto que na Etapa 1.1 a argila em camadas nanodimensionada (DELLITE HPS) foi

adicionada à borracha de isopreno juntamente com Negro de Fumo e que na Etapa 1.2 o sal de amônio Arquad HC foi alimentado com o misturador interno. A quantidade molar do sal de amônio foi igual ao moles de cátions trocáveis presentes na argila em camadas nanodimensionada DELLITE HPS.

AMOSTRA 12 – Invenção

[161] A Amostra 12 foi preparada como a Amostra 11, exceto que a quantidade molar do sal de amônio alimentado ao misturador interno na Etapa 1.2 foi 75 % dos moles de cátions trocáveis presentes na argila em camadas nanodimensionada DELLITE HPS.

AMOSTRA 13 – Invenção

[162] A Amostra 13 foi preparada como a Amostra 11, exceto que a quantidade molar do sal de amônio alimentado ao misturador interno na Etapa 1.2 foi 60 % dos moles de cátions trocáveis presentes nas argila em camadas nanodimensionada DELLITE HPS.

TABELA 5

AMOSTRAS	9 (*)	10 (*)	11	12	13
Fase 1 - Etapa 1,0					
IR	100	100	100	100	100
Fase 1 - Etapa 1,1					
Negro de fumo	60,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Dellite® HPS	0	4,8	4,8	4,8	4,8
Arquad HC	0	3,5			
Fase 1 - Etapa 1,2					
Arquad HC	0	0	3,5	2,6	2,1
Fase 1 - Etapa 1,3					
Silano NXT	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Anidrido ftálico	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Fase 2					
ZnO	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Ácido esteárico	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
6PPD	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Mistura produtiva					
Enxofre I	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
DCBS	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
PVI	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

(*): Comparativa.

[163] IR: cis-1,4-poliisopreno, SKI3 da Nizhnekamskneftechim Export;

[164] Negro de Fumo: N326, da Cabot.

[165] Dellite® HPS: da Laviosa Chimica Mineraria S.p.A, com uma capacidade de troca catiônica igual a 128 mEq/100 g.

[166] Arquad® HC Pastilles: cloreto de di(sebo hidrogenado)dimetilamônio (Akzo Nobel) foi adquirido da Akzo Nobel com 98,5 como um valor típico de pureza química e a seguinte distribuição de cadeia de alquila (como % em peso) dos substituintes de sebo: < C12 = 1, C14 = 4, C16 = 31, C18 = 64.

[167] NXT Silane: 3-octanoiltio-1-propiltriethoxissilano, da Momentive

[168] Anidrido ftálico: da Aldrich

[169] ZnO: da Zincol Ossidi

[170] ácido esteárico: da Sogis

[171] 6PPD: N-(1,3-dimetilbutil)-N-fenil-p-fenilenodiamina, da Crompton

[172] Enxofre: da Solfotecnica

[173] DCBS: benzotiazil-2-dicicloexil-sulfenamida, Vulkacit® DZ/EGC, da Lanxess

[174] PVI: inibidor da pré-vulcanização: cicloexil-tioptalimida, Santogard PVI, da Flexsys

Caracterização dos materiais elastoméricos reticuláveis da Tabela 5.

[175] Os materiais elastoméricos reticuláveis da Tabela 5 foram caracterizados aplicando os métodos descritos acima: os resultados são relatados na seguinte Tabela 6.

TABELA 6

AMOSTRA	9 (*)	10 (*)	11	12	13
Mooney (MU) (100°C, 1+4)	63,9	62,8	58,1	59,5	58,6
PROPRIEDADES MECÂNICAS ESTÁTICAS					
Módulo 50 % (CA0,5)(MPa)	1,32	1,36	1,25	1,29	1,32
Módulo 100 % (CAI) (MPa)	2,34	2,26	2,13	2,20	2,30
Módulo 300 % (CA3)(MPa)	12,35	9,85	9,43	9,80	10,40
Tensão na ruptura (MPa)	20,70	21,80	20,30	20,47	20,19
Alongamento na ruptura (%)	479,5	540,8	538,2	528,2	507,2
PROPRIEDADES MECÂNICAS DINÂMICAS (Instron)					
E' (10°)	8,580	8,460	7,952	7,785	7,874
E' (23°)	7,340	7,478	7,154	6,963	7,054
E' (70°)	5,310	5,550	5,618	5,555	5,671
AE' (10°C - 70°C)	3,270	2,910	2,334	2,230	2,203
DE' [(10°C - 70°C)/10°C]%	38,1%	34,4%	29,4%	28,6%	28,0%
Tan delta (10°)	0,273	0,276	0,244	0,236	0,231
Tan delta (23°)	0,230	0,225	0,195	0,190	0,185
Tan delta (70°)	0,148	0,170	0,133	0,127	0,139
CURVA DE DEFORMAÇÃO (10 Hz 70°C)					
G' (3%) (MPa)	1,88	1,98	1,52	1,51	1,56
Delta G' (3% - 10%) (MPa)	0,39	0,65	0,35	0,33	0,32
Força de descascamento (N) (23 °C)	191	97	185	192	176
Força de descascamento N) (100 °C)	158	83	161	173	164

[176] Os dados na Tabela 6 mostram que o uso de um cátion de amônio em uma quantidade molar mais baixa em relação aos moles dos cátions trocáveis presentes nas argilas em camadas nanodimensionada efetua a mesma melhora observada no material elastomérico quando a quantidade molar do cátion de amônio empregado for igual ao moles dos cátions trocáveis presentes na argila em camadas nanodimensionada. Isso pode ser claramente visto através da comparação de dados referentes à Amostra comparativa 10 e os dados referentes às Amostras preparadas de acordo com a presente invenção, isto é, Amostra 11, Amostra 12 e Amostra 13,

caracterizadas por uma relação molar entre os moles de cátions de amônio e os moles de cátions trocáveis presentes na argila em camadas nanodimensionada igual a 1, para 0,75 e para 0,60, respectivamente. Uma redução da viscosidade Mooney, uma redução da capacidade termoplástica, expressa através da diferença dos valores do módulo dinâmico (E') em baixas temperaturas e altas temperaturas e uma redução do Efeito Payne também são obtidas através da redução para um valor mais baixo do que 1 da relação molar entre os moles de cátion de amônio e os moles de cátions trocáveis presentes na argila em camadas nanodimensionada.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produzir pneus (100) para rodas de veículo, dito processo sendo caracterizado pelo fato de que compreende as seguintes etapas:

obter pelo menos um material elastomérico (110) reticulável;
produzir um pneu bruto mediante a montagem de uma pluralidade de elementos estruturais, pelo menos um dos quais compreendendo dito pelo menos um material elastomérico (110) reticulável;
moldar e reticular o pneu bruto de modo a obter um pneu acabado (100);

em que a etapa de obter dito pelo menos um material elastomérico (110) reticulável inclui:

(i) misturar pelo menos uma argila em camadas (a), pelo menos uma carga adicional (b) e pelo menos um elastômero (c), de modo a deslaminar dita pelo menos uma argila em camadas no pelo menos um elastômero;

(ii) adicionar à mistura preparada na etapa (i) pelo menos um cátion de alquil ônio quaternário (d) selecionado de amônio de alquila quaternário ou fosfônio de alquila quaternário ou misturas dos mesmos.

2. Processo para produzir pneus (100) para rodas de veículo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que dito processo é executado usando um misturador interno do tipo com rotores tangenciais (Banbury) ou com rotores de intertravamento (Intermix), ou usando um misturador aberto do tipo moinho aberto, mediante a realização sequencial das etapas (i) misturar pelo menos uma argila em camadas (a), pelo menos uma carga adicional (b) e pelo menos um elastômero (c), de modo a deslaminar dita pelo menos uma argila em camadas; e

(ii) adicionar à mistura preparada na etapa (i) pelo menos um cátion de alquil ônio quaternário (d) selecionado de amônio de alquila

quaternário ou fosfônio de alquila quaternário ou misturas dos mesmos, sem descarregar a mistura elastomérica após a etapa (i).

3. Processo para produzir pneus (100) para rodas de veículo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que dito processo é executado em misturadores contínuos do tipo Ko-Kneader (Buss), ou do tipo parafuso duplo co-rotativos ou contra-rotativos, mediante a alimentação de pelo menos um elastômero (c), pelo menos uma argila em camadas (a) e pelo menos uma carga adicional (b) em uma primeira entrada de alimentação principal e/ou em um primeiro ou segundo alimentador lateral a jusante e mediante a coleta do extrusado, dito extrusado é então alimentado na primeira entrada de alimentação principal de uma extrusora e pelo menos um cátion de alquil ônio quaternário (d) selecionado de amônio de alquila quaternário ou fosfônio de alquila quaternário ou misturas dos mesmos é então alimentado no primeiro e/ou segundo alimentador lateral a jusante.

4. Processo para produzir pneus (100) para rodas de veículo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que na etapa (i) de dito processo, água pode ser adicionada juntamente com pelo menos um polímero elastomérico (c), pelo menos uma argila em camadas (a) e pelo menos uma carga adicional (b).

5. Processo para produzir pneus (100) para rodas de veículo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que dito processo é executado usando um misturador interno do tipo com rotores tangenciais (Banbury) ou com rotores de intertravamento (Intermix), mediante a realização sequencial das etapas (i) e (ii), descarregando a mistura elastomérica após a etapa (i).

6. Processo para produzir pneus (100) para rodas de veículo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que dita argila em camadas (a) possui uma área superficial BET de $1 \text{ m}^2/\text{g}$ a $200 \text{ m}^2/\text{g}$.

7. Processo para produzir pneus (100) para rodas de veículo de

acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que dita argila em camadas (a) possui um tamanho médio de partícula (D50) inferior ou igual a 70 micrômetros.

8. Processo para produzir pneus (100) para rodas de veículo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que dita argila em camadas (a) é selecionada de filossilicatos tais como: esmectitas, por exemplo, montmorilonita, bentonita, nontronita, beidelita, volconscoita, hectorita, saponita, sauconita, vermiculita, haloisita, sericita, óxidos de aluminato, ou misturas dos mesmos.

9. Processo para produzir pneus (100) para rodas de veículo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que dita argila em camadas (a) é adicionada em uma quantidade de 3 pce a 120 pce.

10. Processo para produzir pneus (100) para rodas de veículo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que dita carga adicional (b) é adicionada em uma quantidade de 10 pce a 90 pce.

11. Processo para produzir pneus (100) para rodas de veículo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que dita carga enchimento adicional (b) é selecionada entre negro de fumo, sílica ou negro de fumo modificado com sílica.

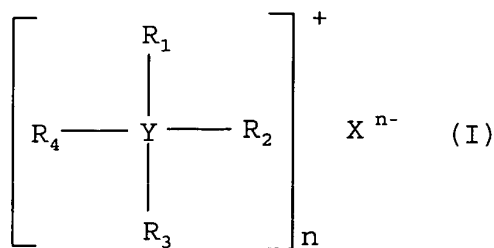
12. Processo para produzir pneus (100) para rodas de veículo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que dito negro de fumo ou negro de fumo modificado com sílica possui uma área superficial não menor do que 20 m²/g (determinada por STSA – área superficial estatística de espessura).

13. Processo para produzir pneus (100) para rodas de veículo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que dita sílica é selecionada de uma sílica pirogênica ou uma sílica precipitada, com uma área superficial BET de 50 m²/g a 500 m²/g.

14. Processo para produzir pneus (100) para rodas de veículo

de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que dito pelo menos um polímero elastomérico (c) é selecionado entre (c₁) polímeros elastoméricos de dieno ou copolímeros com uma cadeia insaturada tendo uma temperatura de transição vítrea (T_g) abaixo de 20°C ou (c₂) polímeros elastoméricos de uma ou mais mono-olefinas com um comonômero olefínico ou seus derivados, ou é selecionado entre as misturas de ditos polímeros elastoméricos de dieno (c₁) com ditos polímeros elastoméricos (c₂).

15. Processo para produzir pneus (100) para rodas de veículo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que dito pelo menos um cátion de alquil ônio quaternário (d) pode ser selecionado de sais de amônio ou fosfônio quaternário tendo a fórmula geral (I):



em que:

- Y representa N ou P;
- R₁, R₂, R₃ e R₄, que podem ser iguais ou diferentes um do outro, representam um grupo de alquila ou hidroxialquila C₁-C₂₀ linear ou ramificado; um grupo de alquenila ou hidroxialquenila C₁-C₂₀ linear ou ramificado; um grupo -R₅-SH ou -R₅-NH, em que R₅ representa um grupo de alquilenos C₁-C₂₀ linear ou ramificado; um grupo de arila C₆-C₁₈; um grupo de arilalquila ou alquilarila C₇-C₂₀; um grupo de cicloalquila C₅-C₁₈, em que dito grupo de cicloalquila pode conter heteroátomo tal como oxigênio, nitrogênio ou enxofre;
- Xⁿ⁻ representa um ânion tal como o íon de cloreto, o íon de sulfato ou o íon de fosfato;
- n representa 1, 2 ou 3.

16. Processo para produzir pneus (100) para rodas de veículo

de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que dito sal de alquil amônio ou alquil fosfônio é adicionado em uma quantidade de 0 pce a 50 pce.

17. Processo para produzir pneus (100) para rodas de veículo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que dito sal de alquil amônio ou alquil fosfônio é adicionado em uma quantidade de 0,5 pce a 20 pce.

18. Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que dito sal de alquil amônio ou alquil fosfônio é adicionado em uma quantidade de 1 pce a 10 pce.

19. Processo para produzir pneus (100) para rodas de veículo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que a relação (r) entre os moles de cátion de alquil ônio quaternário (d) e os moles de cátions alcalinos e alcalinos terrosos trocáveis presentes na quantidade utilizada da argila em camadas (a), é: $1,2 > (r) > 0,1$, onde os moles de cátions alcalinos e alcalinos terrosos trocáveis presentes na quantidade utilizada da argila em camadas (a) são calculados mediante a multiplicação do valor da capacidade de troca catiônica (C.E.C.) pelo valor que expressa a quantidade da argila em camadas, onde a capacidade de troca catiônica é expressa em equivalentes/unidade de peso.

20. Processo para produzir pneus (100) para rodas de veículo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que a relação (r) é: $0,9 > (r) > 0,3$.

21. Processo para produzir pneus (100) para rodas de veículo de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que a relação (r) é: $0,8 > r > 0,5$.

22. Processo para produzir pneus (100) para rodas de veículo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que (f) pelo menos um composto doador de metileno e (g) pelo menos um composto

aceitador de metileno são adicionados.

23. Processo para produzir pneus (100) para rodas de veículo de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de que dito (f) pelo menos um composto doador de metileno é selecionado de: hexametilenotetramina (HMT); hexametoximetilmelamina (HMMM); formaldeído; paraformaldeído; trioxano; 2-metil-2-nitro-1-propenal; resinas de melamina substituída tais como resinas de oximetilmelamina N-substituída; compostos de glicolurila tais como tetrametoximetil glicolurila; resinas de uréia-formaldeído tais como resinas de uréia-formaldeído butilada, ou misturas dos mesmos.

24. Processo para produzir pneus (100) para rodas de veículo de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de que dito (g) pelo menos um composto aceitador de metileno é selecionado de: resorcinol; catecol; hidroquinona; pirogalol; floroglucinol; 1-naftol; 2-naftol; resinas fenólicas obtidas a partir da condensação de um fenol ou um fenol substituído com um aldeído tal como formaldeído, acetaldeído; furfural, resorcinol modificado.

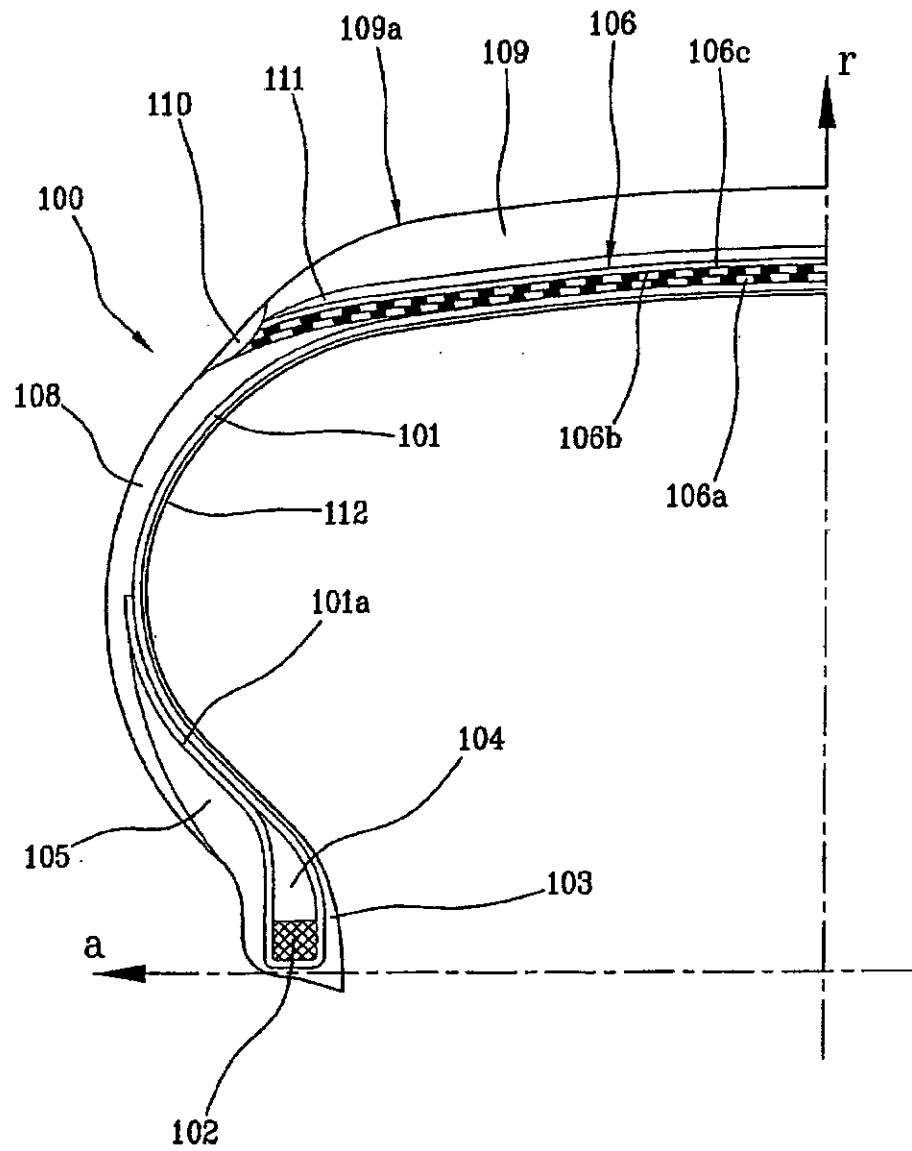


FIG 1