



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

(21) **PI 1102338-4 A2**

(22) Data de Depósito: 27/05/2011
(43) Data da Publicação: 06/11/2012
(RPI 2183)



(51) *Int.Cl.:*
C08C 19/25
C08C 19/24
C08L 7/00
C08L 13/02

(54) **Título:** COMPOSIÇÃO DE BORRACHA PARA LONA DE TOPO E PNEU

(30) **Prioridade Unionista:** 28/05/2010 JP 2010-123270, 22/03/2011 JP 2011-063043, 22/03/2011 JP 2011-063043, 28/05/2010 JP 2010-123270

(73) **Titular(es):** Sumitomo Rubber Industries, Ltd

(72) **Inventor(es):** Masako Iwamoto, Naoya Ichikawa, Toshiaki Sakaki

(57) **Resumo:** COMPOSIÇÃO DE BORRACHA PARA LONA DE TOPO E PNEU. A presente invenção fornece uma composição de borracha para uma lona de topo, que obtém tanto boa economia de combustível como bom desempenho de ruptura enquanto, simultaneamente, tendo excelente processabilidade, e um pneu incluindo uma lona de topo produzida usando a composição de borracha. A presente invenção refere-se a uma composição de borracha para uma lona de topo, incluindo: um componente de borracha que contém uma borracha natural modificada, a borracha tendo um teor de fósforo de 200 ppm ou menos; e negro de fumo e/ou um enchimento branco, sendo que a composição de borracha contém 5% em massa ou mais da borracha natural modificada baseada em 100% em massa do componente de borracha.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para:
"COMPOSIÇÃO DE BORRACHA PARA LONA DE TOPO E PNEU".

CAMPO TÉCNICO

A presente invenção refere-se a uma composição de
5 borracha para uma lona de topo e a um pneu produzido usando
a mesma.

TÉCNICA ANTERIOR

Uma abordagem tem sido feita para diminuir a
resistência ao rolamento de um pneu para suprimir o acúmulo
10 de calor e assim melhorar a economia de combustível de um
veículo. A demanda para melhorar a economia de um veículo
por meio da melhoria dos pneus tem aumentado nos últimos
anos. A fim de melhorar a economia de combustível,
melhorias em banda de rodagem de pneu e parede lateral têm
15 sido altamente requeridas. A demanda vem aumentando de ano
para ano e outros componentes tais como lonas de topo são
requeridos para obter melhoria em economia de combustível.
Além disso, pneus para veículos de carga pesada, tais como
caminhões e ônibus, bem como pneus para veículos de
20 passageiros, são requeridos para ter maior economia de
combustível.

Exemplos de métodos conhecidos para obter baixo
acúmulo de calor das composições de borracha incluem um
método usando um enchimento de baixo reforço e um método de

usar uma quantidade menor de enchimento de reforço. No entanto, tais métodos para melhorar a economia de combustível usando um enchimento causam a redução no efeito do reforço da composição de borracha e, deste modo, causa problematicamente a redução no desempenho da lona de topo. Portanto, tem sido geralmente difícil obter tanto altos níveis de economia de combustível como desempenho de lona de topo.

Borracha natural, que é comumente usada para borrachas de lonas de topo, tem uma viscosidade Mooney maior do que a das borrachas sintéticas e, assim, tem baixa processabilidade. Portanto, a borracha natural a ser usada é geralmente adicionada com um peptizador e então mastigada de modo que a borracha tenha uma viscosidade Mooney diminuída. Assim, o uso de borracha natural diminui a produtividade. Além disso, a mastigação causa cisão da cadeia molecular na borracha natural, desde modo levando problematicamente a uma perda das propriedades (por exemplo, resistência da borracha) do polímero de alto peso molecular que a borracha natural tem essencialmente.

O Documento de Patente 1 divulga uma composição de borracha contendo borracha natural que é desproteïnizada de modo a ter um teor de nitrogênio total de 0,1% em massa ou menos como um índice do teor de proteína, que obtém níveis

favoráveis de resistência, baixo acúmulo de calor, e processabilidade. No entanto, a composição de borracha ainda tem a oportunidade de melhorar tanto a economia de combustível como o desempenho da lona de topo enquanto simultaneamente assegurando processabilidade.

Documento de Patente 1: JP H06-329838 A

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

O objetivo da presente invenção é fornecer uma composição de borracha para uma lona de topo, que obtenha tanto boa economia de combustível como bom desempenho de ruptura enquanto tendo simultaneamente excelente processabilidade, e um pneu incluindo uma lona de topo produzida usando a composição de borracha.

A presente invenção refere-se a uma composição de borracha para uma lona de topo, incluindo: um componente de borracha que contém uma borracha natural modificada, a borracha tendo um teor de fósforo de 200 ppm ou menos; e negro de fumo e/ou um enchimento branco, sendo que a composição de borracha contém 5% em massa ou mais da borracha natural modificada baseada em 100% em massa do componente de borracha.

A borracha natural modificada tem, de preferência, um teor de nitrogênio de 0,3% em massa ou menos. Além disso, a borracha natural modificada tem, preferivelmente, um teor

de gel de 20% em massa ou menos, o teor de gel sendo determinado como a quantidade de uma matéria insolúvel em tolueno. A borracha natural modificada é, preferivelmente, produzida saponificando o látex de borracha natural.

5 A borracha natural modificada é, preferivelmente, obtida:

(A) saponificando o látex de borracha natural para preparar um látex de borracha natural saponificado;

10 (B) coagulando o látex de borracha natural saponificado e tratando a borracha coagulada resultante com álcali; e

(C) lavando a borracha resultante até o teor de fósforo na borracha cair para 200 ppm ou menos.

15 Na composição de borracha, o enchimento branco é preferivelmente sílica.

A presente invenção também se refere a um pneu incluindo uma lona de topo produzida usando a composição de borracha.

20 A composição de borracha de acordo com a presente invenção é uma composição de borracha para uma lona de topo, incluindo uma quantidade específica de uma borracha natural modificada com um baixo teor de fósforo, e negro de fumo e/ou um enchimento branco. Quando esta composição de borracha é aplicada a uma composição de borracha para uma

cobertura da lona de topo para preparar uma lona de topo, um pneu incluindo esta lona de topo pode obter tanto boa economia de combustível como bom desempenho de ruptura. Uma composição de borracha não vulcanizada contendo os
5 componentes acima é excelente também em processabilidade.

MELHOR MODO PARA REALIZAR A INVENÇÃO

A composição de borracha para uma lona de topo da presente invenção inclui negro de fumo e/ou um enchimento branco misturado com um componente de borracha contendo uma
10 borracha natural modificada (HPNR) com um teor de fósforo de 200 ppm ou menos. O uso de HPNR com um nível reduzido ou eliminado de fosfolipídios contidos na borracha natural (NR) (preferivelmente HPNR com níveis eliminados de proteínas e fração de gel bem como dos mesmos) possibilita
15 maior economia de combustível como comparado com o uso de NR.

Além disso, HPNR tem uma viscosidade Mooney baixa e excelente processabilidade e, assim, pode ser bem amassada mesmo sem qualquer mastigação particular, que leva à
20 prevenção de uma redução nas propriedades de borracha (por exemplo, resistência da borracha) causada pela mastigação. Como um resultado, as propriedades inerentes da borracha natural podem ser mantidas e resistência da borracha favorável (desempenho de ruptura) pode ser obtida. Além

disso, HPNR é livre de contaminantes (seixos, aparas de madeira, e semelhantes) que TSR e outros contêm, e não requer nenhuma etapa de remoção dos contaminantes. Portanto, HPNR é excelente em produtividade e livre de preocupação sobre a ruptura da borracha causada pelos contaminantes. Consequentemente, a economia de combustível e desempenho de ruptura podem ser melhorados de um modo equilibrado enquanto excelente processabilidade (produtividade) é obtida.

10 A borracha natural modificada (HPNR) tem um teor de fósforo de 200 ppm ou menos. Quando o teor de fósforo é mais do que 200 ppm, uma rede de fósforo pode ser formada na borracha natural, e isto parece levar a aumento no teor de gel e viscosidade Mooney. Além disso, a $\tan \delta$ da
15 borracha vulcanizada tende a aumentar, possivelmente com o resultado de que a economia de combustível e o desempenho de ruptura não são melhorados de um modo equilibrado. O teor de fósforo é preferivelmente 150 ppm ou menos, e mais preferivelmente 100 ppm ou menos. Portanto, o teor de
20 fósforo pode ser medido por um método convencional tal como espectrometria de emissão ICP. O fósforo é derivado de fosfolipídios (compostos de fósforo).

 A borracha natural modificada tem preferivelmente um teor de gel de 20% em massa ou menos, mais preferivelmente

10% em massa ou menos, e ainda mais preferivelmente 7% em massa ou menos. Um teor de gel de mais do que 20% em massa tende a resultar em processabilidade desejada tal como dispersão diminuída de enchimento e viscosidade Mooney
5 aumentada. Além disso, o equilíbrio dos desempenhos acima não pode ser melhorado. O teor de gel refere-se à quantidade determinada como uma matéria insolúvel em tolueno que é um solvente não polar. Doravante, este teor também é referido simplesmente como "teor de gel" ou
10 "fração de gel". O teor de gel é determinado pelo seguinte método. Primeiramente, uma amostra de borracha natural é imersa em tolueno desidratado e deixada permanecer durante uma semana em um local escuro protegido da luz. Em seguida, a solução é centrifugada durante 30 minutos a $1,3 \times 10^4$ rpm
15 de modo que uma fração de gel insolúvel em tolueno e uma fração solúvel em tolueno são separadas uma da outra. A fração de gel insolúvel em tolueno é misturada com metanol a ser solidificado, e então secada. Finalmente, o teor de gel é determinado a partir da relação da massa da fração de
20 gel secada para a massa da amostra original.

A borracha natural modificada não contém preferivelmente substancialmente nenhum fosfolipídio. No presente, a frase "não contém substancialmente nenhum fosfolipídio" significa que nenhum pico de fosfolipídio

está presente em uma faixa de -3 a 1 ppm em uma medição de ^{31}P RMN de um extrato obtido por extração de clorofórmio de uma amostra de borracha natural. O pico de fosfolipídio presente em uma faixa de -3 a 1 ppm refere-se a um pico correspondendo a uma estrutura de éster de fósforo no componente de fósforo de fosfolipídios.

A borracha natural modificada tem de preferência um teor de nitrogênio de 0,3% em massa ou menos, e mais preferivelmente 0,15% em massa ou menos. Quando o teor de nitrogênio é mais do que 0,3% em massa, uma rede de proteína pode ser formada na borracha natural, e isto parece levar a aumento no teor de gel e viscosidade Mooney. Além disso, o equilíbrio dos desempenhos acima não pode ser melhorado. O nitrogênio é derivado de proteínas. O teor de nitrogênio pode ser determinado por um método convencional tal como o método de Kjeldahl.

Exemplos de método para produzir a borracha natural modificada incluem um método para produzir uma borracha natural modificada (A) saponificando látex de borracha natural para preparar um látex de borracha natural saponificado, (B) coagular o látex de borracha natural saponificado e tratando a borracha coagulada resultante com álcali, e (C) lavando a borracha resultante até o teor de fósforo na borracha cair para 200 ppm ou menos. De acordo

com este método, o teor de fósforo pode ser reduzido. Além disso, o teor de nitrogênio na borracha pode ser mais diminuído.

No método de produção, a saponificação pode ser realizada adicionando um álcali e opcionalmente um tensoativo ao látex de borracha natural e deixando a mistura permanecer durante certo período a uma temperatura predeterminada. No presente, a mistura pode opcionalmente ser agitada ou submetida a outras operações. De acordo com o método de produção, os compostos de fósforo, que são separados na saponificação, são removidos por lavagem, e deste modo o teor de fósforo na borracha natural pode ser reduzido. Além disso, a saponificação degrada as proteínas na borracha natural, que torna possível reduzir o teor de nitrogênio na borracha natural. Na presente invenção, a saponificação pode ser realizada adicionando um álcali ao látex de borracha natural, e a adição ao látex de borracha natural leva vantajosamente a saponificação eficaz.

Látex de borracha natural é a seiva extraída de seringueiras e contém componentes tais como água, proteínas, lipídeos e sais inorgânicos bem como um componente de borracha. A fração de gel na borracha é ensinada ser derivada de um complexo de várias impurezas na borracha. O látex usado na presente invenção pode ser látex

bruto tomado de seringueiras perfurando as árvores, ou látex purificado concentrado por centrifugação. Alternativamente, látex com alto teor de amônia pode ser usado, que é produzido adicionando amônia ao látex de
5 borracha bruto através de um método comum de modo a inibir o declínio de látex de borracha bruto devido a bactérias existentes no látex e para evitar a coagulação do látex. Alternativamente, a amônia pode ser adicionada ao látex bruto.

10 Exemplos de álcali usado na saponificação incluem hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de cálcio e compostos de amina. Dentre estes, hidróxido de sódio e hidróxido de potássio são particularmente preferíveis em termos de efeitos de saponificação e efeitos
15 sobre a estabilidade do látex de borracha natural.

Na saponificação, a quantidade de adição de álcali não é particularmente limitada. A quantidade de adição mínima de álcali é preferivelmente 0,1 partes em massa ou mais, e mais preferivelmente 0,3 partes em massa ou mais,
20 por 100 partes em massa de látex de borracha natural (líquido). A quantidade de adição máxima de álcali são preferivelmente 12 partes em massa ou menos, mais preferivelmente 10 partes em massa ou menos, ainda mais preferivelmente 7 partes em massa ou menos, e

particularmente preferivelmente 5 partes em massa ou menos, por 100 partes em massa de látex de borracha natural (líquido). Uma quantidade de adição de álcali de menos do que 0,1 partes em massa pode requerer um tempo longo para saponificação. Por outro lado, uma quantidade de adição de álcali de mais do que 12 partes em massa pode desestabilizar o látex de borracha natural.

O tensoativo a ser usado pode ser um tensoativo aniônico, um tensoativo não iônico, ou um tensoativo anfotérico. Exemplos de tensoativo aniônico incluem tensoativos aniônicos de carboxilatos, tensoativos aniônicos de sulfonatos, tensoativos aniônicos de sulfatos, e tensoativos aniônicos de fosfatos. Exemplos de tensoativo não iônico incluem tensoativos não iônicos de éter polioxiálquilenos, tensoativos não iônicos de éster polioxiálquilenos, tensoativos não iônicos de éster de ácido graxo de álcool poliídrico, tensoativos não iônicos de éster de ácido graxo de açúcar e tensoativos não iônicos de alquilpoliglicosídeos. Exemplos de tensoativo anfotérico incluem tensoativos anfotéricos de aminoácidos, tensoativos anfotéricos de betaína, e tensoativos anfotéricos de óxido de amina. Destes, são preferíveis os tensoativos aniônicos, e tensoativos aniônicos de sulfonatos são mais preferíveis.

A quantidade de adição mínima de tensoativo é de

preferência 0,01 partes em massa ou mais, e mais preferivelmente 0,1 partes em massa ou mais, por 100 partes em massa de látex de borracha natural (líquido). A quantidade de adição máxima de tensoativo é preferivelmente 5 6,0 partes em massa ou menos, mais preferivelmente 5,0 partes em massa ou menos, e ainda mais preferivelmente 3,5 partes em massa ou menos, por 100 partes em massa de látex de borracha natural (líquido). Uma quantidade de adição de tensoativo de menos do que 0,01 partes em massa pode 10 resultar na desestabilização do látex de borracha natural durante a saponificação, e não pode levar ao decréscimo de nos teores de fósforo, nitrogênio e gel na borracha natural. Por outro lado, uma quantidade de adição de tensoativo de mais do que 6,0 partes em massa pode 15 estabilizar excessivamente o látex de borracha natural, que pode tornar difícil para o látex coagular.

A temperatura durante a saponificação pode ser apropriadamente ajustada dentro de uma faixa que permite a saponificação com álcali prosseguir em uma taxa de reação 20 suficiente, e dentro de uma faixa que não leva o látex de borracha natural a ser submetido à desnaturação tal como coagulação. Geralmente, a temperatura durante a saponificação é preferivelmente 20°C a 70°C, e mais preferivelmente 30°C a 70°C. Além disso, o período da

saponificação no caso de deixar o látex de borracha natural permanecer estaticamente é preferivelmente de 1 a 72 horas, e mais preferivelmente de 3 a 48 horas em termos de nível suficiente de saponificação e melhora de produtividade. A
5 extensão do período depende da temperatura durante a saponificação.

Após a saponificação, o látex de borracha natural saponificado resultante é coagulado e a borracha coagulada é então opcionalmente rompida. Subsequentemente, o
10 tratamento com álcali é realizado levando a borracha coagulada resultante (e rompida) em contato com um álcali. O tratamento com álcali possibilita outra redução nos teores de nitrogênio e outros na borracha, que permite que os efeitos da presente invenção sejam ainda aprimorados.
15 Exemplos de método de coagulação incluem um método de adicionar um ácido tal como ácido fórmico ao látex. O método de tratamento com álcali não é especificamente limitado com a condição que a borracha seja levada em contato com um álcali. Por exemplo, um método de imergir a
20 borracha coagulada (e rompida) em um álcali pode ser mencionado. Exemplos de álcali que pode ser usado no tratamento com álcali incluem, bem como os álcalis mencionados acima para a saponificação, carbonato de potássio, carbonato de sódio, hidrogeno carbonato de sódio

e água amoniacal. Particularmente, carbonato de sódio é preferível porque contribui altamente para os efeitos da presente invenção.

Quando o tratamento com álcali é realizado através de
5 imersão, o tratamento pode ser realizado imergindo a borracha (borracha rompida) em uma solução alcalina aquosa com uma concentração de preferivelmente 0,1 a 5% em massa, e mais preferivelmente 0,2 a 3% em massa. Isto dá outra redução nos teores de nitrogênio e outros na borracha.

10 Quando o tratamento com álcali é realizado através de imersão, a temperatura durante o tratamento com álcali pode ser determinado apropriadamente, e geralmente é preferivelmente 20 a 70°C. O período do tratamento com álcali é preferivelmente de 1 a 20 horas e mais
15 preferivelmente de 2 a 12 horas em termos de nível suficiente de tratamento e produtividade. A extensão de tempo depende da temperatura durante o tratamento com álcali.

O tratamento de lavagem é realizado após o tratamento
20 com álcali, e deste modo o teor de fósforo e o teor de nitrogênio pode ser reduzido. A lavagem pode ser realizada, por exemplo, diluindo a borracha com água para lavagem, e centrifugando a mistura, ou deixando a borracha permanecer até flutuar, e removendo somente a fase de água para

• extrair a borracha. Antes da centrifugação, a diluição com água é primeiramente efetuada de modo que a quantidade de borracha de látex de borracha natural (DRC) são 5 a 40% em massa e preferivelmente 10 a 30% em massa. A centrifugação
5 pode então ser realizada sob condições que forneçam força centrífuga suficiente para concentração, e tal lavagem pode ser repetida até o teor de fósforo cair para um valor desejado. Também, quando a borracha é deixada permanecer até flutuar, a lavagem pode ser realizada repetindo a
10 adição de água e agitando até o teor de fósforo cair para um valor desejado. Após a lavagem, a borracha resultante é secada para dar uma borracha natural modificada de acordo com a presente invenção.

No método de produção de acordo com a presente
15 invenção, a saponificação, lavagem e secagem são preferivelmente concluídas dentro de 15 dias após o látex de borracha natural ser extraído. Além disso, é mais preferível concluir a saponificação, lavagem e secagem dentro de 10 dias, e ainda mais preferivelmente dentro de 5
20 dias após o látex ser extraído. Isto é porque o teor de gel aumenta se o látex é deixado permanecer durante mais do que 15 dias sem ser solidificado após extração.

A composição de borracha da presente invenção contém 5% em massa ou mais, preferivelmente 50% em massa ou mais,

e mais preferivelmente 75% em massa ou mais, da borracha natural modificada baseada em 100% em massa do componente de borracha. O teor de borracha natural modificada de menos que 5% em massa pode cair para obter excelente economia de combustível, de modo que tanto boa economia de combustível como bom desempenho de ruptura podem ser obtidos.

A composição de borracha da presente invenção pode conter outras borrachas contanto que elas não inibam os efeitos. Exemplos de outras borrachas incluem borrachas de dieno tais como borracha natural (NR), borracha de isopreno (IR), borracha de estireno butadieno (SBR), borracha de acrilonitrila butadieno (NBR), borracha de cloropreno (CR), e borracha de butila (IIR).

Exemplos de negro de fumo incluem, mas não estão particularmente limitados a GPF, FEF, HAF, ISAF e SAF, O negro de fumo leva a efeito de reforço. Consequentemente, o uso de negro de fumo em combinação com HPNR permite que os efeitos da presente invenção sejam favoravelmente obtidos.

A área de superfície específica de absorção de nitrogênio (N_2SA) de negro de fumo é preferivelmente 70 m^2/g ou mais e mais preferivelmente 75 m^2/g ou mais. Um N_2SA de menos do que 70 m^2/g pode resultar em reforço insuficiente. Também, o N_2SA de negro de fumo é preferivelmente 150 m^2/g ou menos e mais preferivelmente

130 m²/g ou menos. Um N₂SA de mais do que 150 m²/g tende a tornar difícil dispersar suficientemente o negro de fumo.

A área específica de adsorção de nitrogênio de negro de fumo no presente pode ser determinada de acordo com o método A descrito em JIS K6217.

A absorção de óleo de ftalato de dibutila (DBP) de negro de fumo é preferivelmente 50 ml/100 g ou mais, mais preferivelmente 60 ml/100 g ou mais, e ainda mais preferivelmente 65 ml/100 g ou mais. A absorção de óleo de DBP de negro de fumo é preferivelmente 150 ml/100 g ou menos, mais preferivelmente 140 ml/100 g ou menos, e ainda mais preferivelmente 130 ml/100 g ou menos. Quando a absorção de óleo de DBP está dentro de tal faixa, resistência da borracha excelente como uma borracha de lona de topo pode ser obtida.

A absorção de óleo de DBP de negro de fumo pode ser determinada por um método de medição de acordo com JIS K6221.

O teor de negro de fumo é preferivelmente 20 partes em massa ou mais, mas preferivelmente 35 partes em massa ou mais, e ainda mais preferivelmente 45 partes em massa ou mais, por 100 partes em massa do componente de borracha. Um teor de negro de fumo de menos do que 20 partes em massa pode resultar na melhora insuficiente no reforço. O teor de

negro de fumo é preferivelmente 100 partes em massa ou menos, mais preferivelmente 90 partes em massa ou menos, e ainda mais preferivelmente 80 partes em massa ou menos, por 100 partes em massa do componente de borracha. Um teor de negro de fumo de mais do que 100 partes em massa pode levar a propriedades da borracha inadequadas e pode diminuir a economia de combustível.

O enchimento branco pode ser um enchimento usado geralmente na indústria de borracha, incluindo sílica, carbonato de cálcio, mica tal como sericita, hidróxido de alumínio, óxido de magnésio, hidróxido de magnésio, argila, talco, alumina ou óxido de titânio. O enchimento branco pode ser usado sozinho em vez de negro de fumo. Além disso, o negro de fumo e o enchimento branco podem ser usados juntos.

Dentro os enchimentos brancos mencionados acima, sílica é preferível em termos de economia de combustível e resistência da borracha. Exemplos de sílica incluem sílica seca (anidrido silícico) e sílica úmida (ácido silícico hidratado). Dentre estes, sílica úmida é preferível porque tal sílica contém um número maior de grupos silanol.

A área de superfície específica de adsorção de nitrogênio (N_2SA) de sílica é preferivelmente $90 \text{ m}^2/\text{g}$ ou mais, e mais preferivelmente $100 \text{ m}^2/\text{g}$ ou mais. Um N_2SA de

* sílica de menos do que 90 m²/g pode ser improvável de fornecer reforço suficiente. Também, o N₂SA de sílica é preferivelmente 250 m²/g ou menos e mais preferivelmente 220 m²/g ou menos. Um N₂SA de sílica de mais do que 250 m²/g
5 tende a diminuir a dispersão de sílica.

No presente, o N₂SA de sílica pode ser determinado pelo método BET de acordo com ASTM D3037-81.

Quando a sílica é usada sozinha como um agente de reforço, a composição de borracha contém preferivelmente 5
10 partes em massa ou mais, e mais preferivelmente 7 partes em massa ou mais, de sílica com relação a 100 partes em massa do componente de borracha. Também, a composição de borracha contém preferivelmente 100 partes em massa ou menos, e mais preferivelmente 90 partes ou menos, de sílica com relação a
15 100 partes em massa do componente de borracha. Quando o teor de sílica está dentro de tal faixa, alta economia de combustível pode ser obtida, de modo que tanto boa economia de combustível como bom desempenho de ruptura podem ser obtidos.

20 O teor total de negro de fumo e de um enchimento branco na composição de borracha da presente invenção é preferivelmente 30 partes em massa ou mais, mas preferivelmente 45 partes em massa ou mais, e ainda mais preferivelmente 50 partes em massa ou mais, por 100 partes

em massa do componente de borracha. Também, o teor total é preferivelmente 120 partes em massa ou menos, mais preferivelmente 100 partes em massa ou menos, e ainda mais preferivelmente 90 partes em massa ou menos, por 100 partes em massa do componente de borracha. Quando o teor total está dentro de tal faixa, excelente desempenho de ruptura é fornecido. Além disso, o uso de enchimento em uma tal quantidade em combinação com HPNR permite boa economia de combustível sem diminuir a quantidade de enchimento.

Quando a composição de borracha da presente invenção contém sílica, agentes de acoplamento de silano que são amplamente usados no campo da borracha, por exemplo, os de sulfeto, mercapto, vinila, amino, glicidóxi, nitro e cloro, podem ser misturados.

Na presente invenção, enxofre é preferivelmente usado como um agente de vulcanização.

O teor de enxofre é preferivelmente 1 parte em massa ou mais, e mais preferivelmente 1,5 partes em massa ou mais, por 100 partes em massa do componente de borracha. O teor de enxofre é preferivelmente 10 partes em massa ou menos, mais preferivelmente 7 partes em massa ou menos, e ainda mais preferivelmente 5 partes em massa ou menos, por 100 partes em massa do componente de borracha. Um teor de enxofre dentro de tal faixa leva à densidade de reticulação

favorável, à excelente economia de combustível, a excelente desempenho de ruptura e boa adesão a códigos.

A composição de borracha da presente invenção contém preferivelmente um sal de cobalto de ácido orgânico. O sal de cobalto de ácido orgânico pode melhorar a adesão entre códigos e borracha. Estearato de cobalto, naftenato de cobalto e outros são preferivelmente usados. A quantidade de sal de cobalto de ácido orgânico é preferivelmente 0,05 a 0,5 partes em massa e mais preferivelmente 0,15 a 0,3 partes em massa, calculada como cobalto, por 100 partes em peso do componente de borracha.

Na presente invenção, um antioxidante é geralmente usado. Antioxidantes do tipo amina são preferivelmente usados porque eles fornecem excelente desempenho de ruptura. Exemplos de antioxidantes do tipo amina incluem derivados de amina tais como difenilaminas (por exemplo, p-(p-toluenossulfonilamida)-difenilamina), e p-fenilenodiaminas (por exemplo, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilenodiamina (6PPD), N-fenil-N'-isopropil-p-fenilenodiamina (IPPD)).

O teor de antioxidante é preferivelmente 0,5 partes em massa ou mais, e mais preferivelmente 1 parte em massa ou mais, por 100 partes em massa do componente de borracha. Também, o teor de antioxidante é preferivelmente 6 partes

em massa ou menos, e mais preferivelmente 4 partes em massa ou menos, por 100 partes em massa do componente de borracha. Um teor de antioxidante dentro de tal faixa permite melhor desempenho de ruptura.

5 Na composição de borracha da presente invenção, o teor de óleo é preferivelmente 5 partes em massa ou menos, mais preferivelmente 1 parte em massa ou menos, e ainda mais preferivelmente 0,5 partes em massa ou menos, por 100 partes em massa do componente de borracha. Particularmente
10 preferivelmente, a composição de borracha é livre de óleo. Na presente invenção, HPNR permite melhor processabilidade de modo que o teor de óleo pode ser reduzido, e, portanto, um decréscimo no desempenho de ruptura devido ao óleo pode ser eliminado.

15 A composição de borracha da presente invenção pode opcionalmente conter ingredientes de composição geralmente usados na indústria de borracha, além dos ingredientes descritos acima. Exemplos de ingredientes de composição incluem ácido esteárico, óxido de zinco, ceras e
20 aceleradores de vulcanização.

A composição de borracha para uma lona de topo da presente invenção é usada para uma lona de topo que é colocada radialmente para fora de uma carcaça e para dentro de uma banda de rodagem de pneu. Especificamente, a

composição de borracha para uma lona de topo da presente invenção pode ser usada para lonas de topo ilustradas na figura 3 de JP 2003-94918 A, figura 1 de JP 2004-67027 A, e figuras 1 a 4 de JP H04-356205 A.

5 A composição de borracha para uma lona de topo da presente invenção é produzida por um método comum. Especificamente, por exemplo, os ingredientes descritos acima são amassados por um aparelho tal como um misturador Banbury, ou um moinho de rolo aberto, e então vulcanizados,
10 pelo que uma composição de borracha pode ser produzida.

 O pneu da presente invenção pode ser produzido como a seguir. Os códigos do pneu são revestidos com a composição de borracha acima para uma lona de topo, moldada na forma de uma lona de topo, e então montados com outros
15 componentes de pneu para preparar um pneu não vulcanizado. Então, este pneu não vulcanizado é vulcanizado, e, assim, um pneu (por exemplo, pneu radial) pode ser produzido.

EXEMPLOS

 O que segue fará menção à presente invenção
20 especificamente com referência a Exemplos, mas a presente invenção não está limitada somente aos mesmos.

 Os respectivos agentes químicos usados nos Exemplos e Exemplos Comparativos são listados abaixo.

 Látex de borracha natural: látex do campo disponível de

* Muhibbah Lateks

Tensoativo: Emal-E27C (lauril sulfato de éter polioxi-etileno de sódio) disponível de Kao Corp.

NaOH: NaOH disponível de Wako Pure Chemical Industries,
5 Ltd.

Borracha natural saponificada A: ver Preparação 1 abaixo

Borracha natural saponificada B: ver Preparação 2 abaixo

NR: TSR20

SBR: SBR1502 (teor de estireno: 23,5% em massa) disponível
10 de JSR Corp.

Negro de fumo (LI): DIABLACK LI (N_2SA : 105 m²/g, absorção de óleo DBP: 78 ml/100 g) disponível de Mitsubishi Chemical Corp.

Sílica: Ultrasil VN3 (N_2SA : 175 m²/g) disponível de EVONIK-
15 DEGUSSA

Óxido de zinco: Óxido de zinco #1 disponível de Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.

Estearato de cobalto: cost-F (teor de cobalto: 9,5% em massa) disponível de DIC Synthetic Resins

20 Antioxidante 6C: NOCRAC 6C (N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilenodiamina) disponível de Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.

Enxofre insolúvel: Crystex HSOT20 (enxofre insolúvel contendo 80% em massa de enxofre e 20% em massa de óleo)

disponível de Flexsys

Acelerador de vulcanização DCBS: NOCCELER DZ-G disponível de Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.

Resina resorcina modificada: Sumikanol 620 (condensado de resorcinol-formaldeído modificado) disponível de Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Condensado parcial de éter pentametílico de hexametilol melamina (HMMPME): Sumikanol 507 (resina de metilol melamina eterificada modificada, contendo 35% em massa de sílica e óleo) disponível de Sumitomo Chemical Co., Ltd.

PRODUÇÃO DE BORRACHA NATURAL SAPONIFICADA

Preparação 1

O teor de sólidos (DRC) de látex de borracha natural foi ajustado para 30% (p/v). Em seguida, 1000 g de látex de borracha natural (líquido) foi adicionado com 25 g de solução aquosa de Emal-E27C a 10% e 50 g de solução aquosa de NaOH a 40% e então saponificado durante 48 horas em temperatura ambiente, pelo que um látex de borracha natural saponificado foi produzido. O látex saponificado foi adicionado com água para ser diluído a um DRC de 15% (p/v). O látex diluído foi então adicionado com ácido fórmico, enquanto sendo lentamente agitado, de modo que o pH foi ajustado a 4,0. O látex foi coagulado, e a borracha coagulada foi rompida e imersa em 1% de solução aquosa de

carbonato de sódio a 1% em temperatura ambiente durante 5 horas. Então, a borracha foi removida da solução e lavada repetidamente com 1000 ml de água. A borracha resultante foi subsequentemente secada durante 4 horas a 90°C, e deste modo uma borracha sólida (borracha natural saponificada A) foi produzida.

Preparação 2

Uma borracha sólida (borracha natural saponificada B) foi produzida do mesmo modo como na Preparação 1, exceto que a quantidade de solução aquosa de NaOH foi trocada para 25 g.

TSR e as borrachas sólidas produzidas nas Preparações 1 e 2 foram determinadas para os teores de nitrogênio, fósforo e gel das seguintes formas. A tabela 1 mostra os resultados.

DETERMINAÇÃO DO TEOR DE NITROGÊNIO

O teor de nitrogênio foi determinado com CHN CORDER MT-5 (produzido por Yanaco Analytical Instruments Corp.). Na determinação, primeiramente, uma curva de calibração para determinar o teor de nitrogênio foi preparada com antipirina tomada como um material de referência. Então, uma amostra de cerca de 10 mg de TSR ou da borracha natural saponificada produzida em cada preparação foi pesada e submetida à determinação. A partir dos resultados de três

determinações, foi calculado o valor médio, que foi tomado como o teor de nitrogênio da amostra.

DETERMINAÇÃO DO TEOR DE FÓSFORO

O teor de fósforo foi determinado com um
5 espectrômetro de emissão ICP (ICPS-8100, produzido por Shimadzu Corp.).

Medição de fósforo ^{31}P -RMN também foi efetuada como a seguir. Os extratos de clorofórmio das borrachas brutas foram purificados e então dissolvidos em CDCl_3 para
10 preparar as amostras de teste. As amostras de teste foram analisadas com um espectrômetro de RMN (400 MHz, AV400M, produzido por Bruker Japan Co., Ltd.) baseadas no padrão (0 ppm) que foi o pico determinado correspondendo ao átomo P da solução aquosa de ácido fosfórico a 80%.

15 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE GEL

70,00 mg de cada corte de amostra de borracha em um tamanho de 1 mm x 1 mm foram pesados, misturados com 35 ml de tolueno, e deixados permanecer durante uma semana em um local quente e escuro. Em seguida, a mistura foi
20 centrifugada de modo que uma fração de gel insolúvel em tolueno foi precipitada, e um sobrenadante solúvel em tolueno foi removido. Então, a fração de gel sozinha foi solidificada com metanol e secada. A massa da fração de gel secada foi medida, e então usada na seguinte fórmula para

determinar o teor de gel (%).

Teor de gel (% em massa) = [Massa da fração de gel secada (mg) / Massa da amostra original (mg)] x 100

TABELA 1

	Borracha natural saponificada A (Preparação 1)	Borracha natural saponificada N (Preparação 2)	TSR
Teor de nitrogênio (% em massa)	0,12	0,28	0,36
Teor de fósforo (ppm)	82	127	602
Teor de gel (% em massa)	6,0	14,9	29,8

5 Como mostrado na Tabela 1, verificou-se que as
borrachas naturais saponificadas A e B (HPNR) têm teores de
nitrogênio, de fósforo e de gel diminuídos como comparado
com TSR. Além disso, nenhuma das borrachas naturais
modificadas produzidas nas preparações 1 e 2 mostrou
10 qualquer pico correspondendo a fosfolipídios entre -3 ppm e
1 ppm em um espectro de ^{31}P -RMN de um extrato dos mesmos.

EXEMPLOS E EXEMPLOS COMPARATIVOS

De acordo com cada formulação (expressada por

parte(s) em massa) mostrada nas tabelas 2 a 6, os agentes químicos diferentes de enxofre e o acelerador de vulcanização foram amassados por um misturador Banbury 1.7-L para formar uma massa amassada. Em seguida, o enxofre e o
5 acelerador de vulcanização foram adicionados à massa amassada resultante, e foram amassados com um moinho de rolo aberto. A composição de borracha não vulcanizada produzida foi vulcanizada por pressão durante 30 minutos a 150°C, de modo que uma composição de borracha vulcanizada
10 (folha de borracha vulcanizada) foi produzida.

Notar que nos exemplos comparativos onde TSR foi usado, um peptizador foi adicionado em uma quantidade de 0,2 partes em massa para 100 partes em massa de TSR, e a mistura foi mastigada e então resfriada antes de amassar.

15 As folhas de borracha vulcanizada produzidas foram avaliadas das seguintes formas. As tabelas 2 a 6 mostram os resultados da avaliação.

RESISTÊNCIA AO ROLAMENTO

A $\tan \delta$ a 50°C de cada uma das folhas de borracha
20 vulcanizada foi determinada com um espectrômetro de viscoelasticidade VES (produto de Iwamoto Seisakusho Co., Ltd.) sob as seguintes condições: uma força inicial de 10%; uma força dinâmica de $\pm 1\%$; e uma frequência de 10 Hz. A $\tan$

5 δ de cada folha de borracha vulcanizada foi expressa como um índice, que é relativo à $\tan \delta$ dos exemplos comparativos 1 a 4 (padrões) (=100). Quanto maior o valor do índice, menos o acúmulo de calor, que indica melhor economia de combustível.

(Índice de Resistência ao Rolamento) = ($\tan \delta$ dos exemplos comparativos 1 a 4) / ($\tan \delta$ de cada folha) x 100

RESISTÊNCIA DA BORRACHA

10 Uma amostra *dumbbell* nº 3 preparada de cada uma das folhas de borracha vulcanizada foi submetida a testes de tração de acordo com JIS K 6251 "Borracha, vulcanizada ou termoplástica - Determinação das propriedades de tensão-força", de modo que a resistência à tração na ruptura (TB) e ao alongamento na ruptura (EB) de cada amostra foi
 15 determinada para calcular um produto da mesma (TB x EB). O produto calculado (TB x EB) foi usado na seguinte fórmula para calcular um índice de resistência da borracha (TB x EB). O índice resultante é relativo ao produto (TB x EB) dos exemplos comparativos 1 a 4 (padrões) (=100). Quanto
 20 maior o valor do índice de resistência da borracha, mais alta a resistência da borracha.

(Índice de resistência da borracha) = (TB x EB de cada amostra) / (TB x EB dos exemplos comparativos 1 a 4) x 100

TABELA 2

	Exemplo 1	Exemplo 2	Exemplo Comparativo 1
Borracha natural saponificada A	100	-	-
Borracha natural saponificada B	-	100	-
NR	-	-	100
Negro de fumo (LI)	65	65	65
Óxido de zinco	10	10	10
Estearato de cobalto	2	2	2
Antioxidante 6C	1,5	1,5	1,5
Enxofre insolúvel (teor de enxofre puro)	3,75 (3,0)	3,75 (3,0)	3,75 (3,0)
Acelerador de vulcanização DCBS	1,5	1,5	1,5
Resina resorcina modificada	1,5	1,5	1,5
HMMPMF	2	2	2
Índice de resistência ao rolamento	109	110	100
Índice de resistência	116	113	100

da borracha			
Processabilidade (mastigação)	Não necessário	Não necessário	Necessário

TABELA 3

	Exemplo 3	Exemplo 4	Exemplo Comparativo 2
Borracha natural saponificada A	100	-	-
Borracha natural saponificada B	-	100	-
NR	-	-	100
Negro de fumo (LI)	65	65	65
Óxido de zinco	10	10	10
Estearato de cobalto	2	2	2
Antioxidante 6C	1,5	1,5	1,5
Enxofre insolúvel (teor de enxofre puro)	3,75 (3,0)	3,75 (3,0)	3,75 (3,0)
Acelerador de vulcanização DCBS	1,5	1,5	1,5
Resina resorcina modificada	2	2	2
HMMPMF	3	3	3

Índice de resistência ao rolamento	108	111	100
Índice de resistência da borracha	112	112	100
Processabilidade (mastigação)	Não necessário	Não necessário	Necessário

TABELA 4

	Exemplo 5	Exemplo 6	Exemplo Comparativo 3
Borracha natural saponificada A	100	-	-
Borracha natural saponificada B	-	100	-
NR	-	-	100
Negro de fumo (LI)	55	55	55
Sílica (Ultrasil VN3)	10	10	10
Óxido de zinco	10	10	10
Estearato de cobalto	2	2	2
Antioxidante 6C	1,5	1,5	1,5
Enxofre insolúvel (teor de enxofre puro)	3,75 (3,0)	3,75 (3,0)	3,75 (3,0)
Acelerador de	1,5	1,5	1,5

vulcanização DCBS			
Resina resorcina modificada	1,5	1,5	1,5
HMMPMF	2	2	2
Índice de resistência ao rolamento	111	107	100
Índice de resistência da borracha	110	106	100
Processabilidade (mastigação)	Não necessário	Não necessário	Necessário

TABELA 5

	Exemplo 7	Exemplo 8	Exemplo Comparativo 4
Borracha natural saponificada A	100	-	-
Borracha natural saponificada B	-	100	-
NR	-	-	100
Negro de fumo (LI)	55	55	55
Sílica (Ultrasil VN3)	10	10	10
Óxido de zinco	10	10	10
Estearato de cobalto	2	2	2

Antioxidante 6C	1,5	1,5	1,5
Enxofre insolúvel (teor de enxofre puro)	3,75 (3,0)	3,75 (3,0)	3,75 (3,0)
Acelerador de vulcanização DCBS	1,5	1,5	1,5
Resina resorcina modificada	2	2	2
HMMPMF	3	3	3
Índice de resistência ao rolamento	112	109	100
Índice de resistência da borracha	104	104	100
Processabilidade (mastigação)	Não necessário	Não necessário	Necessário

TABELA 6

	Ex. 9	Ex. 10	Ex. 11	Ex. 12	Ex. Comp. 1
Borracha natural saponificada A	90	75	90	60	-
Borracha natural saponificada B	-	-	-	-	-
NR	10	25	-	40	100

SBR	-	-	10	-	-
Negro de fumo (LI)	65	65	65	65	65
Óxido de zinco	10	10	10	10	10
Estearato de cobalto	2	2	2	2	2
Antioxidante 6C	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Enxofre insolúvel (teor de enxofre puro)	3,75 (3,0)	3,75 (3,0)	3,75 (3,0)	3,75 (3,0)	3,75 (3,0)
Acelerador de vulcanização DCBS	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Resina resorcina modificada	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
HMMPMF	2	2	2	2	2
Índice de resistência ao rolamento	108	106	107	104	100
Índice de resistência da borracha	115	110	104	105	100
Processabilidade (mastigação)	Não necessá- rio	Não necessá- rio	Não necessá- rio	Neces- sário* ¹	Neces- sário

*¹: 0,2 phr de peptizador foi adicionado e mastigado, mas o tempo de mistura para isto foi muito mais curto do que no exemplo comparativo 1 (cerca da metade).

Os resultados nas tabelas 2 e 3 mostram que as composições de borracha com negro de fumo nos exemplos 1 a 4, cada uma das quais continha HPNR, obtiveram maiores melhorias na economia de combustível e desempenho de ruptura comparadas com as composições de borracha nos exemplos comparativos 1 e 2, cada uma das quais continha TSR. Além disso, as composições de borracha nos exemplos demonstraram excelente processabilidade, e boa economia de combustível a despeito da ausência de mastigação.

As tabelas 4 e 5 mostram que as composições de borracha com sílica nos exemplos também obtiveram maiores melhorias em economia de combustível e desempenho de ruptura, e demonstraram processabilidade favorável.

A tabela 6 mostra que as composições de borracha com uma mistura de HPNR/SBR ou mistura de HPNR/TSR (teor de TSR: 10% em massa ou 25% em massa) também obtiveram maiores melhorias na economia de combustível e desempenho de ruptura, e demonstraram processabilidade favorável. A composição de borracha com uma mistura de 60% em massa de HPNR e 40% em massa de TSR obtiveram melhorias em economia de combustível e desempenho de ruptura, e também

• demonstraram processabilidade grandemente melhorada comparada à composição de borracha do exemplo comparativo 1 na medida em que o tempo de mastigação foi reduzido para cerca da metade.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de borracha para uma lona de topo, compreendendo:

um componente de borracha que contém uma borracha natural modificada, a borracha tendo um teor de fósforo de 200 ppm ou menos; e

negro de fumo e/ou um enchimento branco,

caracterizada pelo fato de que a composição de borracha contém 5% em massa ou mais de borracha natural modificada baseada em 100% em massa do componente de borracha.

2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada pelo** fato de que a borracha natural modificada tem um teor de nitrogênio de 0,3% em massa ou menos e um teor de gel de 20% em massa ou menos, o teor de gel sendo determinado como a quantidade de matéria insolúvel em tolueno.

3. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada pelo** fato de que a borracha natural modificada é produzida saponificando o látex de borracha natural.

4. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada pelo** fato de que a borracha natural modificada é obtida:

(A) saponificando o látex de borracha natural para preparar um látex de borracha natural saponificado;

(B) coagulando o látex de borracha natural saponificado e tratando a borracha coagulada resultante com
5 álcali; e

(C) lavando a borracha resultante até que o teor de fósforo na borracha caia para 200 ppm ou menos.

5. Composição, de acordo com a reivindicação 1,
caracterizada pelo fato de que o enchimento branco é
10 sílica.

6. Pneu **caracterizado pelo** fato de compreender uma lona de topo produzida usando uma composição de borracha conforme definida nas reivindicações 1 a 5.

Resumo da Patente de Invenção para: **"COMPOSIÇÃO DE BORRACHA
PARA LONA DE TOPO E PNEU"**.

A presente invenção fornece uma composição de borracha para uma lona de topo, que obtém tanto boa economia de
5 combustível como bom desempenho de ruptura enquanto, simultaneamente, tendo excelente processabilidade, e um pneu incluindo uma lona de topo produzida usando a composição de borracha. A presente invenção refere-se a uma composição de borracha para uma lona de topo, incluindo: um
10 componente de borracha que contém uma borracha natural modificada, a borracha tendo um teor de fósforo de 200 ppm ou menos; e negro de fumo e/ou um enchimento branco, sendo que a composição de borracha contém 5% em massa ou mais da borracha natural modificada baseada em 100% em massa do
15 componente de borracha.