



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

(11) PI 0722121-5 B1



(22) Data do Depósito: 28/09/2007

(45) Data de Concessão: 15/09/2020

(54) Título: PNEU

(51) Int.Cl.: B60C 1/00; C08K 3/04; C08K 7/14; C08K 13/04; C08L 7/00; (...).

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

(72) Inventor(es): STEFANO SOLINAS; GIUSEPPINA RATTI.

(86) Pedido PCT: PCT EP2007060301 de 28/09/2007

(87) Publicação PCT: WO 2009/039889 de 02/04/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 26/03/2010

(57) Resumo: PNEU Um pneu composto pelo menos de um elemento estrutural, incluindo um material elastomérico reticulado obtido pela reticulação de uma composição elastomérica reticulável constituída por: (a) 100 ppc pelo menos de um polímero elastomérico, (b) cerca de 0,1 ppc a cerca de 120 pe, de preferência, cerca de 20 ppc a cerca de 90 ppc pelo menos de uma carga de reforço; e (c) cerca de 1 ppe a cerca de 80 ppc, de preferência, cerca de 2 ppc a cerca de 60 ppc de flocos de vidro tendo uma espessura média igual ou inferior a 5,0 um e uma relação de aspecto média maior do que 1. De preferência, o referido elemento estrutural & selecionado de: carga de contas, banda de rodagem, banda de rodagem inferior, camadas antiabrasivas, costados ou insertos dos costados.

“PNEU”

Campo da invenção

A invenção atual refere-se genericamente a um pneu e a uma composição elastomérica reticulável composta de flocos de vidro.

5 Mais especialmente, a invenção atual refere-se a um pneu, incluindo pelo menos um elemento estrutural obtido pela reticulação de uma composição elastomérica reticulável composta de flocos de vidro tendo uma espessura específica e uma relação de aspecto específica.

10 Além disso, a invenção atual também se refere a uma composição elastomérica reticulável constituída de flocos de vidro tendo uma espessura específica e uma relação de aspecto específica, assim como a um artigo fabricado reticulado obtido pela reticulação da referida composição elastomérica reticulável.

Fundamento da invenção

15 Na indústria de borracha, especialmente aquela de fabricação de pneus, é prática conhecida utilizar-se aditivos com as composições elastoméricas reticuláveis para melhorar as propriedades mecânicas do produto acabado (i.e., o artigo fabricado reticulado).

20 Por exemplo, a dureza das composições elastoméricas poderá ser aumentada através do aumento da densidade de reticulação destas composições, utilizando-se uma grande quantidade de enxofre; ou utilizando-se uma grande quantidade de negro de fumo, ou um negro de fumo muito fino e estruturado. No entanto, as formas acima de aumento da dureza poderão gerar várias desvantagens.

25 Por exemplo, sabe-se que o uso de uma grande quantidade de enxofre poderá provocar um fenômeno notável de reversão, que resulta na modificação do desempenho do pneu durante o uso. Por outro lado, sabe-se que o negro de fumo fornece ao produto fabricado reticulado propriedades pronunciadas de histerese, isto quer dizer, um aumento do calor dissipado sob

condições dinâmicas, o que resulta em um aumento da resistência de rolamento do pneu e consumo de combustível. Além disso, uma grande quantidade de negro de fumo provoca um aumento na viscosidade da composição elastomérica e, em consequência, tem um impacto negativo na capacidade de processamento e de extrusão da composição elastomérica reticulável.

Para superar as desvantagens causadas pelo uso de negro de fumo, usualmente são utilizadas as assim chamadas cargas de reforço "brancas", especialmente a sílica, na substituição total ou parcial do negro de fumo. No entanto, apesar do uso das referidas cargas de reforço levar a uma boa resistência à tração, ela também inclui uma série de desvantagens relacionadas essencialmente com a afinidade pobre destas cargas com relação aos polímeros elastoméricos utilizados comumente na produção de pneus. Especialmente, para obter-se um bom grau de dispersão da sílica nos polímeros elastoméricos, é necessário submeter-se as composições elastoméricas a uma ação prolongada de mistura termomecânica. Para aumentar a afinidade da sílica com os polímeros elastoméricos, é necessário utilizar-se agentes de copulação adequados, como por exemplo, produtos de organo-silano contendo enxofre. No entanto, a necessidade de utilizar-se tais agentes de copulação coloca uma limitação sobre a temperatura máxima que poderia ser atingida durante a mistura e as operações de processamento termomecânicas da composição, para evitar a penalidade de uma degradação térmica irreversível do agente de copulação.

Além disso, a capacidade de processamento de tais composições elastoméricas reticuláveis constituídas de cargas de reforço, tais como negro de fumo e/ou sílica, requereria temperaturas elevadas, mas isto significa uma redução da produtividade, um consumo excessivo de energia, e um risco aumentado de formação de defeitos, devido a uma cura prematura parcial ("fenômeno de queima").

Usualmente, tentou-se resolver os problemas mencionados acima através da adição de sais de ácidos graxos com sódio ou zinco (sabões), ou através da adição de lubrificantes ou óleos, que poderiam reduzir a viscosidade e aumentar a capacidade de escoamento. No entanto, o uso de tais ingredientes envolve o problema de uma redução no módulo de tração e da dureza da composição elastomérica reticulada resultante.

Abordagens recentes para a melhoria da capacidade de processamento de composições elastoméricas reticuláveis, constituídas de sílica, tem sido direcionadas para a redução ou a substituição do uso de agentes de copulação de sílica, através da utilização de auxiliares de dispersão de sílica, tais como agentes de proteção de sílica monofuncional (por exemplo, agentes hidrófobos de sílica que reagem quimicamente com os grupos silanol da superfície sobre as partículas de sílica, mas não são reativos com o polímero elastomérico) e agentes que protegem fisicamente os grupos silanol, para evitar a reaglomeração (floculação) das partículas de sílica depois da formação dos compostos. Os auxiliares de processamento de sílica úteis para tais fins são descritos, por exemplo, na patente dos Estados Unidos US 6.512.035 que apresenta o uso de um ou mais compostos de alquil estanho monofuncional, na patente dos Estados Unidos US 6.608.145 que apresenta o uso de auxiliares de dispersão de sílica, tais como alquil alcoxisilanos, glicóis (por exemplo, dietileno glicol, ou polietileno glicol), ésteres de ácido graxo de açúcares C₅ e C₆ hidrogenados e não hidrogenados (por exemplo, oleatos de sorbitan), derivados de polioxietileno de ésteres de ácido graxo, e cargas, tais como mica, talco, uréia, argila, sulfato de sódio, ou na patente dos Estados Unidos US 7.041.745 que apresenta o uso de aditivo polar, como o acetato de polivinila (PVA). O uso de partículas de vidro, de qualquer formato, nunca foi mencionado nem sugerido para resolver os problemas mencionados acima.

A patente dos Estados Unidos US 7.122.090 apresenta um pneu excelente no desempenho sobre gelo e neve tendo uma banda de

rodagem composta de uma chapa de borracha obtida de uma composição de borracha que contém 2 a 50 partes por peso de fibras curtas ou material semelhante a placas, com base em 100 partes por peso de borracha de dieno, onde o referido material de fibras curtas tem um diâmetro médio de fibra de 1 a 100 μm e com comprimento médio de 0,1 a 5 mm, e o referido material semelhante a placa tem uma espessura média de 1 a 90 μm e um comprimento médio de 0,1 a 5 mm. A fibra curta, de preferência, é uma fibra curta orgânica e/ou inorgânica. Um exemplo de fibra curta orgânica é uma fibra de poliéster. Exemplos de fibras curtas inorgânicas são fibras de vidro, fibras de carbono, fibras metálicas (tungstênio, ferro, cobre, platina, aço inoxidável) e fibras de titanato de potássio. Exemplos do material semelhante a placas são pelos de alumínio, pelos de titanato de potássio, pelos de borato de alumínio, pelos do tipo de óxido de titanato e pelos de óxido de zinco.

A patente dos Estados Unidos US 6.770.700 apresenta composições reticuláveis com base em compostos de organo-silício e moldagens produzidas a partir das mesmas contendo ainda flocos de vidro, tendo uma espessura de 0,1 a 20 μm , um comprimento de 1 a 5000 μm e uma largura de 1 a 5000 μm , e uma relação entre a largura ou comprimento e a espessura na faixa de 10:1 a 2000:1.

20 **Sumário da invenção**

Foi enfrentado o problema de melhoria da capacidade de processamento das composições elastoméricas reticuláveis constituídas de cargas de reforço, sem afetar negativamente ou mesmo melhorar as propriedades mecânicas dos produtos fabricados reticulados obtidos, especialmente dos pneus obtidos.

Verificou-se que o problema mencionado acima poderá ser superado adicionando-se nas composições elastoméricas reticuláveis que poderão ser utilizadas vantajosamente na produção de produtos fabricados reticulados, especialmente na fabricação de pneus, adicionando-se nas

composições elastoméricas reticuláveis flocos de vidro tendo tanto uma espessura média específica como uma relação de aspecto específica.

5 Especialmente, as composições elastoméricas reticuláveis constituídas de tais flocos de vidro mostram baixa viscosidade e boa capacidade de escoamento, e em conseqüência, boa capacidade de processamento e de extrusão. Além disso, os artigos fabricados reticulados obtidos mantiveram as características mecânicas inalteradas ou mesmo melhoradas.

10 Além disso, verificou-se também que as composições elastoméricas reticuladas obtidas, especialmente no caso de composições elastoméricas que poderiam ser utilizadas vantajosamente na fabricação de uma banda de rodagem de pneu, mostram uma variação reduzida do módulo elástico dinâmico (E') quando a temperatura aumenta (especificamente, um "comportamento termoplástico" reduzido das composições elastoméricas reticuladas, as quais, em conseqüência, são capazes de manterem qualidades de desempenho elástico essencialmente constantes ao longo de uma ampla faixa de temperatura, o que é de fundamental importância quando se utiliza as referidas composições elastoméricas reticuláveis na fabricação de pneus).

20 Adicionalmente, verificou-se também que as composições elastoméricas reticuladas obtidas mostram um reforço isotrópico melhorado tanto na direção das calandragem como na direção ortogonal à mesma. Um pneu pneumático composto de um elemento estrutural, como por exemplo, uma carga de contas, uma banda de rodagem, uma camada inferior da banda, camadas antiabrasivas, costados, ou insertos nos costados, fabricado com as composições elastoméricas reticuladas da invenção atual, em conseqüência 25 mostram uma resistência melhorada contra as forças laterais aplicadas no pneu durante a rolagem, especialmente, durante o dobramento.

Assim sendo, em um primeiro aspecto, a invenção atual refere-se a um pneu constituído pelo menos de um elemento estrutural, incluindo um

material elastomérico reticulado obtido pela reticulação de uma composição elastomérica reticulável constituída por:

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

5 (b) cerca de 0,1 ppc a cerca de 120 ppc, de preferência, cerca de 20 ppc a cerca de 90 ppc pelo menos de uma carga de reforço;

(c) cerca de 1 a cerca de 80 ppc, de preferência, cerca de 2 ppc a cerca de 60 ppc de flocos de vidro tendo uma espessura média igual ou inferior a 5,0 μm , e uma relação de aspecto média maior do que 1.

10 De acordo com uma realização preferida, o referido pneu é composto por:

-uma estrutura de carcaça com um formato substancialmente toroidal, tendo bordas laterais opostas associadas com as respectivas estruturas de banda de rodagem direita e esquerda;

15 -uma estrutura de cinta aplicada em uma posição radialmente externa com relação à referida estrutura de carcaça;

-uma banda de rodagem aplicada em uma posição radialmente externa com relação à referida estrutura de cinta;

-um par de costados aplicados lateralmente em lados opostos com relação à referida estrutura de carcaça;

20 onde o referido elemento estrutural é pelo menos um da referida banda de rodagem, ou do referido par de costados.

De preferência, as referidas estruturas de contatos são definidas pelas respectivas dobras da carcaça e constituem pelo menos um núcleo de contatos e pelo menos uma carga de contatos, a referida carga de contatos sendo o
25 referido elemento estrutural.

De preferência, o referido pneu poderá ainda ser constituído por:

-uma camada inferior da banda de rodagem aplicada em uma posição radialmente interna com relação à referida banda de rodagem; e

opcionalmente,

-um par de insertos de costado que se estendem radialmente de cada uma das referidas estruturas de contas até a borda lateral correspondente da referida banda de rodagem; e opcionalmente,

5 -um par de camadas antiabrasivas colocado em uma posição axialmente externa com relação à referida dobra da carcaça;

onde o referido elemento estrutural é pelo menos uma da referida camada inferior da banda de rodagem, ou do referido par de insertos de costado, ou do referido par de camadas antiabrasivas.

10 Em um segundo aspecto, a invenção atual refere-se a uma composição elastomérica reticulável constituída por:

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

(b) cerca de 0,1 ppc a cerca de 60 e 20 ppc, de preferência, cerca de 20 ppc a cerca de 90 ppc pelo menos de uma carga de reforço; e

15 (c) cerca de 1 ppc a cerca de 80 ppc, de preferência, cerca de 2 ppc a cerca de 60 ppc de flocos de vidro tendo uma espessura média igual ou inferior a 5,0 μm , e uma relação de aspecto média maior do que 1.

Para fins da descrição atual e das reivindicações que se seguem, o termo "relação de aspecto" significa a relação entre o diâmetro e a espessura de um floco de vidro, e o termo "relação de aspecto média" significa a relação entre o diâmetro médio e a espessura média de uma amostra representativa de flocos de vidro; o termo "diâmetro" de um floco de vidro significa o diâmetro de um círculo tendo uma área equivalente a área projetada do floco de vidro conforme é visto em uma microfotografia.

25 Para fins da descrição atual e das reivindicações que se seguem, o termo "ppc" significa partes por peso de um determinado componente da composição elastomérica reticulável por 100 partes por peso do polímero elastomérico.

A invenção atual, pelo menos em um dos aspectos

mencionados acima, poderá mostrar uma ou mais das características preferidas descritas aqui posteriormente.

De acordo com uma realização preferida, os referidos flocos de vidro (c) poderão ser constituídos por qualquer tipo desejado de vidro, de preferência, vidro inorgânico. Exemplos de tipos de vidro dos quais os flocos de vidro são compostos, incluem vidro industrial, vidro de quartzo, vidro de boro-silicato, vidro plano, vidro prensado, vidro de garrafa, vidro de mesa, vidro de espelho e vidros cerâmicos, sendo dada preferência especial a vidro industrial, vidro plano, vidro de boro-silicato, ou vidros de cerâmica, ou misturas dos mesmos, especialmente vidro plano, vidro industrial, ou vidro de boro-silicato.

Os flocos de vidro (c) utilizados de acordo com a invenção atual poderão não ser tratados ou poderão ser tratados na superfície com silanos funcionais. Flocos de vidro tratados na superfície são especialmente preferidos.

O uso de flocos de vidro tratados na superfície poderá permitir a obtenção de uma dispersão mais homogênea dos mesmos no polímero elastomérico.

Exemplos específicos de silanos funcionais que poderiam ser utilizados vantajosamente para o tratamento da superfície dos flocos de vidro incluem: aminopropiltrialcoxissilanos, como aminopropiltriétoxissilanos, aminoetilaminopropiltrialcoxissilanos; viniltrialcoxissilanos, tais como viniltrimetoxi-silanos, viniltriacetoxissilano; glicidoxipropiltrialcoxi silanos, tais como glicidoxipropiltrimetoxi silano; metacriloxipropil-trialcoxissilanos, tais como metacriloxipropiltrimetoxi-silanos; alcoxissilanos polisulfurizados, tais como di-, tri-, e os de bis(3-trimetoxissililpropil) ou bis(3-triétoxissililpropil); ou misturas dos mesmos. De preferência são utilizados o bis(3-triétoxissilil)tetrassulfeto, abreviadamente TESPT, ou o bis(triétoxissililpropil)dissulfeto, abreviadamente TESPd.

Alternativamente, os flocos de vidro (c) utilizados de acordo com a invenção atual poderão ter sido revestidos com vapor metálico, ou fornecidos com um revestimento na superfície de uma natureza puramente orgânica ou puramente inorgânica.

5 De acordo com uma realização preferida, os referidos flocos de vidro (c) têm uma espessura média de cerca de 0,01 μm a cerca de 5,0 μm , de preferência, cerca de 0,05 μm a cerca de 2,0 μm , mais de preferência, cerca de 0,2 μm a cerca de 1,0 μm .

10 De acordo com uma outra realização preferida, os referidos flocos de vidro (c) têm um diâmetro médio de cerca de 0,1 μm a cerca de 3000 μm , mais de preferência, cerca de 1 μm a cerca de 1500 μm , mais de preferência, cerca de 1 μm a cerca de 500 μm .

15 De acordo com uma outra realização preferida, os referidos flocos de vidro (c) têm uma relação de aspecto média maior do que 2, e mais de preferência, maior do que 10.

De acordo com uma outra realização preferida, a referida relação de aspecto média está na faixa de cerca de 10:1 a cerca de 1000:1, mais de preferência, cerca de 20:1 a cerca de 900:1, e mais de preferência, cerca de 50:1 a cerca de 800:1.

20 Os flocos de vidro (c) acima relatados poderão ter geometrias muito diferentes, como por exemplo, com a forma de plaquetas planas, com graxa, roladas ou torcidas, mas de preferência, são planas.

25 Os flocos de vidro (c) acima relatados são disponíveis comercialmente, e poderão ser comprados, por exemplo, da Glass Flake Ltd., Leeds, UK. Exemplos de produtos comerciais que poderiam ser utilizados vantajosamente de acordo com a invenção atual são: flocos de vidro ECR micronizados, moídos ou não moídos GF50nm, GF100nm, GF350nm, GF500nm, GF750nm, GF100, GF200, GF100M, GF200M, GF001 e GF002.

Como consequência da produção, os flocos de vidro poderão

estar na forma de uma mistura com outras partículas de vidro, tais como pós ou fibras. No entanto, a área projetada dos referidos flocos de vidro representa pelo menos cerca de 50%, de preferência, pelo menos cerca de 70%, e mais de preferência, pelo menos cerca de 80% da área total projetada de todas as partículas de vidro contidas na mistura.

A composição elastomérica reticulável de acordo com a invenção atual, de preferência, é composta por flocos de vidro (c) em quantidades de cerca de 1 ppc a cerca de 80 ppc, mais de preferência, cerca de 2 ppc a cerca de 60 ppc. As composições elastoméricas reticuláveis tendo teores de flocos de vidro de cerca de 3 ppc a cerca de 20 ppc poderão ser especialmente vantajosas.

De acordo com uma realização preferida, o referido pelo menos um polímero elastomérico (a) poderá ser selecionado, por exemplo, de polímeros elastoméricos de dieno (a_1) que são utilizados comumente em composições elastoméricas reticuláveis por enxofre, que são especialmente adequadas para a produção de pneus, isto quer dizer, de polímeros ou copolímeros elastoméricos com uma cadeia insaturada tendo uma temperatura de transição de vidro (T_g) geralmente abaixo de cerca de 20°C, de preferência, na faixa de cerca de 0°C a cerca de -110°C. Estes polímeros ou copolímeros poderão ser de origem natural ou poderão ser obtidos por polimerização em solução, polimerização em emulsão ou polimerização em fase gasosa de uma ou mais diolefinas conjugadas, opcionalmente misturadas com pelo menos um comonômero selecionado de monovinilarenos e/ou comonômeros polares. De preferência, os polímeros ou copolímeros obtidos contêm o referido pelo menos um comonômero selecionado de monovinilarenos e/ou comonômeros polares em uma quantidade não maior do que cerca de 60% em peso.

As diolefinas conjugadas geralmente contêm 4 a 12, de preferência, 4 a 8 átomos de carbono, e poderão 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. 1,3-butadieno ou isopreno são especialmente preferidos.

5 Monovinilarenos que poderiam ser opcionalmente utilizados como comonômeros, geralmente contêm 8 a 20, de preferência, 8 a 12 átomos de carbono, e poderão ser selecionados, por exemplo, de: estireno; 1-vinilnaftaleno; 2-vinilnaftaleno; vários derivados alquila, cicloalquila, arila, alquilarila ou arilalquila de estireno, como por exemplo, a-metilestireno, 3-
10 metilestireno, 4-propilestireno, 4-cicloexil-estireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-benzilestireno, 4-p-tolilestireno, 4-(4-fenilbutil)estireno, ou misturas dos mesmos. É especialmente preferido o estireno.

 Comonômeros polares que opcionalmente poderiam ser usados, poderão ser selecionados, por exemplo, de: vinil-piridina,
15 vinilquinolina, ácido acrílico e ésteres do ácido alquilacrílico, nitrilas, ou misturas dos mesmos, como por exemplo, acrilato de metila, acrilato de etila, metacrilato de metila, metacrilato de etila, acrilonitrila, ou misturas dos mesmos.

 De preferência, o referido polímero elastomérico de dieno (a_1)
20 poderá ser selecionado, por exemplo, de: cis-1,4-poliisopreno (natural ou sintético, de preferência, borracha natural), 3,4-poliisopreno, polibutadieno (especialmente, polibutadieno com um teor elevado de 1,4-cis), opcionalmente copolímeros halogenados de isopreno/isobuteno, copolímeros de 1,3-butadieno/acrilonitrila, copolímeros de estireno/1,3-butadieno,
25 copolímeros de estireno/isopreno/1,3-butadieno, copolímeros de estireno/1,3-butadieno/acrilonitrila, ou misturas dos mesmos.

 Alternativamente, o referido pelo menos um polímero elastomérico (a_2) poderá ser selecionado, por exemplo, de polímeros elastoméricos (a_2) de uma ou mais mono-olefinas com um comonômero

olefínico ou derivados dos mesmos. As mono-olefinas poderão ser selecionadas, por exemplo, de: etileno e α -olefinas contendo geralmente 3 a 12 átomos de carbono, como por exemplo, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, ou misturas dos mesmos. São preferidos os seguintes:

5 copolímeros entre etileno e uma α -olefina, opcionalmente com um dieno; homopolímeros de isobuteno ou copolímeros dos mesmos com pequenas quantidades de um dieno, que opcionalmente são pelo menos parcialmente halogenadas. O dieno opcionalmente presente geralmente contém 4 a 20 átomos de carbono, e é de preferência selecionado de: 1,3-butadieno,

10 isopreno, 1,4-hexadieno, 1,4-cicloexadieno, 5-etilideno-2-norborneno, 5-metileno-2-norborneno, vinilnorborneno, ou misturas dos mesmos. Entre estes, são especialmente preferidos os seguintes: copolímeros de etileno/propileno (EPR) ou copolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM); poliisobuteno; e borrachas butílicas; borrachas halobutílicas, especialmente,

15 borrachas clorobutílicas ou bromobutílicas; ou misturas dos mesmos.

Também poderiam ser utilizadas misturas dos polímeros elastoméricos de dieno (a_1) mencionados acima com os polímeros elastoméricos (a_2) mencionados acima.

Os polímeros elastoméricos relatados acima (a) opcionalmente

20 poderão ser funcionalizados pela reação com agentes de terminação ou agentes de copulação adequados. Especialmente, os polímeros elastoméricos de dieno (a_1) obtidos por polimerização aniônica na presença de um iniciador organometálico (especialmente, com o iniciador organolítio) poderão ser funcionalizados reagindo-se os grupos organometálicos residuais derivados

25 do iniciador com agentes de terminação adequados ou agentes de copulação tais como, por exemplo, iminas, carbodi-imidas, alquilestanho, halogenetos, benzofenonas substituídas, alcoxisilanos ou ariloxisilanos (ver, por exemplo, a patente europeia EP 451.604, ou as patentes dos Estados Unidos US 4.742.124 ou US 4.550.142).

Os polímeros elastoméricos relatados acima (a) opcionalmente poderão incluir pelo menos um grupo funcional que poderá ser selecionado, por exemplo, de: grupos carboxílicos, grupos carboxilato, grupos anidrido, grupos éster, grupos epóxi, ou misturas dos mesmos.

5 De acordo com uma realização preferida, a referida pelo menos uma carga de reforço (b) poderá ser selecionada daquelas comumente utilizadas para produtos fabricados reticulados, especialmente, para pneus, como por exemplo, negro de fumo, sílica, alumina, alumino-silicatos, carbonato de cálcio, caulim, ou misturas dos mesmos. São especialmente
10 preferidos o negro de fumo, sílica ou mistura dos mesmos.

De acordo com uma realização preferida, a referida carga de reforço de negro de fumo poderá ser selecionada daquelas tendo uma área superficial não inferior a 20 m²/g (determinado por absorção CTAB conforme descrito no standard ISO 6810:1995).

15 De acordo com uma realização preferida, a referida carga de reforço de sílica poderá ser selecionada, por exemplo, de: sílica progênica, sílica amorfa precipitada, sílica úmida (ácido silícico hidratado), sílica seca, ácido silícico anidro), sílica defumada, silicato de cálcio, ou misturas dos mesmos. Outras cargas adequadas incluem silicato de alumínio, silicato de
20 magnésio ou misturas dos mesmos. Entre estes, as sílicas tratadas precipitadas por processo úmido amorfo são preferidas. Estas sílicas são chamadas assim porque são produzidas por uma reação química em água, da qual elas são precipitadas como partículas esféricas ultrafinas. Estas partículas primárias são fortemente associadas em agregados, os quais por seu turno são
25 combinados menos fortemente em aglomerados. A área superficial BET, medida de acordo com o standard ISO 5794-1:2005, produz a melhor medição do caráter de reforço de sílicas diferentes.

Tais cargas de reforço de sílica que poderão ser utilizadas vantajosamente de acordo com a invenção atual, de preferência, têm uma área

superficial de cerca de 32 m²/g a cerca de 400 m²/g, mais de preferência, de cerca de 100 m²/g a cerca de 250 m²/g, ainda mais de preferência, de cerca de 150 m²/g a cerca de 220 m²/g. O pH das referidas cargas de reforço de sílica, geralmente é de cerca de 5,5 a cerca de 7,0, de preferência, de cerca de 5,5 a
5 cerca de 6,8.

Exemplos de cargas de reforço de sílica que poderiam ser utilizadas de acordo com a invenção atual que são disponíveis comercialmente, são os produtos conhecidos com nome Hi-Sil® 190, Hi-Sil® 210, Hi-Sil® 215, Hi-Sil® 233, Hi-Sil® 243, da PPG Industries (Pittsburgh, Pa.); ou os produtos conhecidos pelo nome de Ultrasil® VN2, Ultrasil® VN3
10 da Degussa; ou o produto conhecido com o nome Zeosil® 1165MP da Rhodia.

Quando uma carga de reforço composta por sílica está presente, a composição elastomérica reticulável, vantajosamente, poderá
15 incorporar um agente de copulação de silano capaz de interagir com a sílica e ligar a mesma ao polímero elastomérico durante a vulcanização.

Agentes de copulação que de preferência são utilizados, são aqueles com base em silanos que poderiam ser identificados, por exemplo, pela seguinte fórmula estrutural (I):



onde os grupos R₂, que poderão ser iguais ou diferentes um do outro, são selecionados de: grupos alquila, alcoxila ou ariloxila, ou de átomos de halogênio, na condição de que pelo menos um dos grupos R₂ seja um grupo alcoxila ou ariloxila; t é um número inteiro de cerca de 1 a cerca de 6
25 extremos incluídos; e X é um grupo selecionado de: nitroso, mercapto, amino, epóxido, vinila, imida, cloro, -(S)_uC₁H₂₁-Si-(R₂)₃ ou -S-COR₂ no qual u e t são números inteiros de cerca de 1 a cerca de 6 extremos incluídos e os grupos R₂ são definidos conforme relatado acima.

Entre os agentes de copulação que são especialmente

preferidos estão bis(3-trietoxisililpropil)tetrassulfeto ou bis(3-trietoxisililpropil)dissulfeto. Os referidos agentes de copulação poderão ser utilizados como tal ou como uma mistura adequada com uma carga inerte (por exemplo, negro de fumo) para facilitar a sua incorporação na composição elastomérica reticulável.

A composição elastomérica reticulável relatada acima poderá ser vulcanizada de acordo com técnicas conhecidas, especialmente com sistemas de vulcanização com base em enxofre comumente usados para polímeros elastoméricos. Para este fim, na composição elastomérica, depois de uma ou mais etapas de processamento termomecânico, é incorporado um agente de vulcanização com base em enxofre juntamente com aceleradores de vulcanização. Na etapa final de processamento, a temperatura é geralmente mantida abaixo de 120°C, e de preferência, abaixo de 100°C, para evitar quaisquer fenômenos indesejáveis de pré-reticulação.

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

Ativadores que são especialmente efetivos são compostos de zinco, e especialmente, ZnO, ZnCO₃, sais de zinco de ácidos graxos saturados ou insaturados contendo 8 a 18 átomos de carbono, como por exemplo, estearato de zinco, que de preferência, são formados *in situ* na composição elastomérica de ZnO e ácido graxo, e também BiO, PbO, Pb₃O₄, PbO₂, ou misturas dos mesmos.

Aceleradores que são comumente utilizados poderão ser selecionados de: ditiocarbamatos, guanidina, tiouréia, tiazóis, sulfenamidas, tiuramos, aminas, xantatos, ou misturas dos mesmos.

A referida composição elastomérica reticulável poderá ser constituída de outros aditivos utilizados comumente selecionados com base na aplicação específica para a qual se destina a composição elastomérica. Por

exemplo, poderão ser adicionados os seguintes na referida composição elastomérica reticulável: antioxidantes, agentes anti-envelhecimento, plastificantes, adesivos, antiozonantes (especialmente do tipo p-fenilenodiamina), ceras, resinas de modificação, fibras (por exemplo, polpa de Kevlar®), ou misturas dos mesmos.

Para fins de melhorar ainda mais a capacidade de processamento, poderá ser adicionado na referida composição elastomérica reticulável um plastificante geralmente selecionado de óleos minerais, óleos vegetais, óleos sintéticos, ou misturas dos mesmos, como por exemplo, óleo aromático, óleo naftênico, ftalatos, óleo de soja ou misturas dos mesmos. A quantidade de opacificante, geralmente varia de cerca de 0 ppc a cerca de 70 ppc, de preferência, de cerca de 1 ppc a cerca de 30 ppc.

A composição elastomérica reticulável relatada acima poderá ser preparada misturando-se em conjunto o polímero elastomérico, a carga de reforço (b) e os flocos de vidro (c) acima relatados, com os outros aditivos opcionalmente presentes de acordo com técnicas conhecidas na arte. A mistura poderá ser executada, por exemplo, utilizando-se um misturador aberto do tipo moinho aberto, ou um misturador interno do tipo com rotores tangenciais (Banbury) ou com rotores intertravados (Intermix), ou até em misturadores contínuos do tipo Ko-Kneader (Buss), ou do tipo de parafusos gêmeos de rotação na mesma direção ou de rotações opostas.

Alternativamente, os flocos de vidro poderão ser misturados previamente com o polímero elastomérico para formar uma batelada-mestre que posteriormente será misturada com os componentes restantes da composição elastomérica reticulável.

O processo para a produção do pneu de acordo com a invenção atual poderá ser executado de acordo com técnicas utilizando-se aparelhos que são conhecidos na arte, o referido processo incluindo a produção de um pneu verde, e posteriormente, a moldagem e a vulcanização do pneu verde.

Breve descrição dos desenhos

A invenção atual será agora ilustrada em maiores detalhes por intermédio de realizações ilustrativas, com referência às figuras anexas onde:

5 -A figura 1 é uma seção em corte de uma porção de um pneu feito de acordo com uma realização da invenção atual.

-A figura 2 é uma vista de seção em corte de uma porção de um pneu feito de acordo com uma outra realização da invenção atual.

Descrição detalhada das realizações preferidas

10 Com referência à figura 1, "a" indica uma direção axial e "r" indica uma direção radial. Por simplicidade, a figura 1 mostra somente uma porção do pneu, a porção restante não representada sendo idêntica e colocada simetricamente com relação à direção radial "r".

15 O pneu (100) é composto pelo menos de uma camada de carcaça (101), as bordas laterais opostas da qual são associadas com as respectivas estruturas de contas que são compostas pelo menos de um núcleo de contas (102) e pelo menos uma carga de contas (104). A associação entre a camada da carcaça (101) e o núcleo de contas (102) é obtida aqui virando-se as bordas laterais opostas da camada da carcaça (101) ao redor do núcleo de
20 contas (102) para formar a assim chamada dobra da carcaça (101a) conforme mostrado na figura 1.

Alternativamente, o núcleo de contas convencional (102) poderá ser substituído com pelo menos um inserto anular formada a partir de arames emborrachados colocados em bobinas concêntricas (não representadas na figura 1) (ver, por exemplo, os pedidos de patentes europeus EP 928.680,
25 ou EP 928.702). Neste caso, a camada da carcaça (101) não é virada para cima ao redor dos referidos insertos anulares, a copulação sendo produzida por uma segunda camada de carcaça (não representada na figura 1) aplicada externamente sobre a primeira.

A camada da carcaça (101) usualmente é composta de uma

quantidade de cordonéis de reforço colocados em paralelo um com outro, e pelo menos revestidos parcialmente com uma camada de uma composição elastomérica reticulada. Estes cordonéis de reforço usualmente são feitos de fibras têxteis, por exemplo, o raion, náilon ou polietileno tereftalato, ou de arames de aço trançados, revestidos com uma liga metálica (por exemplo, ligas de cobre/zinco, zinco/manganês, zinco/molibdênio/cobalto, e semelhantes).

A camada da carcaça (101) usualmente é do tipo radial, i.e., ela incorpora os cordonéis de reforço colocados em uma direção substancialmente perpendicular em relação a uma direção circunferencial.

O núcleo (102) está dentro de uma conta (103) definida ao longo de uma borda circunferencial interna do pneu (100), com o qual o pneu é encaixado sob uma borda (não representada na figura 1) formando parte de uma roda de veículo. O espaço definido por cada dobra da carcaça (101a) contém uma carga de contas (104) que pode ser feita de acordo com a invenção atual.

Uma camada antiabrasiva (105) que pode ser feita de acordo com a invenção atual, usualmente é colocada em uma posição axialmente externa em relação a dobra da carcaça (101a).

Uma estrutura de cinta (106) é aplicada ao longo da circunferência da camada da carcaça (101). Na realização específica da figura 1, a estrutura da cinta (106) é composta por duas tiras de cinta (106a, 106b) que incorporam uma quantidade de cordonéis de reforço, tipicamente cordonéis metálicos, que são paralelos uns com os outros em cada tira e são interceptados com relação à tira adjacente, orientados para formarem um ângulo predeterminado relativo a uma direção circunferencial. Na tira da cinta radialmente mais externa (106b), pelo menos uma camada de reforço grau zero (106c) poderá opcionalmente ser aplicada, e é comumente conhecida como uma "cinta 0 °", que geralmente incorpora uma quantidade de cordonéis

de reforço, tipicamente cordonéis têxteis, colocados em um ângulo de alguns graus em relação a uma direção circunferencial, usualmente revestidos com uma composição elastomérica reticulada.

5 Uma banda de rodagem (109), que pode ser feita de acordo com a invenção atual, cujas bordas laterais são ligadas nos costados (108), é aplicada circunferencialmente em uma posição radialmente externa à estrutura da cinta (106). Externamente, a banda de rodagem (109) tem uma superfície de rolamento (109a) designada para entrar em contato com o solo. Ranhuras circunferenciais que são ligadas por fendas transversais (não representadas na
10 figura 1) para definir uma quantidade de blocos de vários formatos e tamanhos distribuídos sobre a superfície de rolamento (109a) geralmente são feitas nesta superfícies (109a), que são representadas, por simplicidade, na figura 1, como sendo lisa.

Um costado (108), que poderá ser feito de acordo com a
15 invenção atual, é também aplicada externamente sobre a camada da carcaça (101), este costado estendendo-se em uma posição axialmente externa, da conta (103) até a extremidade da estrutura da cinta (106).

Uma subcamada de banda de rodagem (111), que poderá ser feita de acordo com a invenção atual, poderá ser colocada entre a estrutura da
20 cinta (106) e a banda de rodagem (109). Conforme representado na figura 1, a subcamada de banda de rodagem (111) poderá ter uma espessura uniforme. Alternativamente, a subcamada de banda de rodagem (111) poderá ter uma espessura variável na direção transversal. Por exemplo, a espessura poderá ser maior próxima das suas bordas externas do que em uma zona central. Na
25 figura 1, a referida subcamada de banda de rodagem (111) se estende sobre uma superfície correspondendo substancialmente à superfície de desenvolvimento da referida estrutura da cinta (106). Alternativamente, a referida subcamada de banda de rodagem (111) se estende somente ao longo pelo menos de uma porção do desenvolvimento da referida estrutura da cinta

(106), por exemplo, em porções laterais opostas da referida estrutura da cinta (106) (não representada na figura 1).

Uma camada feita de material elastomérico reticulado (110), comumente conhecida como uma "mini-costado", opcionalmente poderá estar presente na zona de conexão entre os costados (108) e a banda de rodagem (109), este mini-costado geralmente sendo obtido por coextrusão com a banda de rodagem e permitindo uma melhoria da interação mecânica entre a banda de rodagem (109) e os costados (108). Alternativamente, a porção final do costado (108) cobre diretamente a borda lateral da banda de rodagem (109).

No caso de pneus sem câmara, uma camada de borracha (112) geralmente conhecida como um revestimento, que produz a impermeabilidade necessária ao ar inflado do pneu, também poderá ser produzida em uma posição interna em relação à camada da carcaça (101).

A figura 2 mostra um pneu (100) tendo uma estrutura conforme descrito na figura 1 (os mesmos números de referência têm os mesmos significados apresentados na figura 1) sendo ainda compostos de um inserto no costado (113), que poderá ser feita de acordo com a invenção atual. O inserto no costado (113) se estende radialmente da estrutura de contatos (103), a referida estrutura de contatos sendo constituída pelo núcleo de contatos (102), a dobra da carcaça (101a), e a carga de contatos (104), até a borda lateral da banda de rodagem (109). O inserto no costado (113) é colocada em uma posição axialmente interna ou externa com relação à camada da carcaça: por exemplo, conforme representado na figura 2, o inserto no costado (113) é colocado entre a camada da carcaça (101) e o revestimento (112). Alternativamente, no caso de estarem presentes mais de uma camada de carcaça, um inserto de costado (113) é colocado entre duas das referidas camadas de carcaça (não representadas na figura 2). Alternativamente, um inserto de costado (113) é colocado entre a camada de carcaça e o costado (não representado na figura 2). Mais de um inserto de costado poderá estar

presente conforme mostrado, por exemplo, na patente dos Estados Unidos US 5.238.040, ou no pedido de patente europeu EP 943.466.

O referido inserto de costado (113) usualmente é utilizado no caso de pneus com mobilidade prolongada, como por exemplo, pneus lisos de
5 corrida.

Apesar da invenção atual ter sido ilustrada especificamente em relação a um pneu, outros artigos fabricados elastoméricos reticulados que poderiam ser produzidos de acordo com a invenção poderão ser, por exemplo, correias transportadoras, correias acionadoras, ou mangueiras.

10 A invenção atual será adicionalmente ilustrada abaixo por intermédio de uma quantidade de exemplos de preparação, que são apresentados por fins puramente indicativos e sem qualquer limitação a esta invenção.

As amostras dos exemplos seguintes são avaliadas de acordo
15 com os seguintes testes de medições.

A viscosidades Mooney ML(1+4) a 100°C foi medida de acordo com o standard ISO 289-1: 1994, nas composições elastoméricas não reticuladas obtidas conforme descrito abaixo.

O módulo de tração (módulo de 10%, módulo de 50%, módulo
20 de 100%, e módulo de 300%), a tensão de tração, assim como o alongamento em ruptura, foram medidos de acordo com o standard ISO 37:2005, tanto na direção da calandragem como na direção perpendicular à mesma, em amostras das composições elastoméricas descritas abaixo vulcanizadas a 170°C durante 10 minutos. A relação de 100% do módulo de tração é a
25 relação entre o módulo de tração a 100% medido ao longo da direção de calandragem e o módulo de tração a 100% na direção perpendicular ao mesmo.

A dureza em graus IRHD (a 10°C, a 23°C e a 100°C) de acordo com o standard ISO 48:1994 e a dureza Shore de acordo com a ISO

7619-1:2004, foram medidos em amostras das composições elastoméricas vulcanizadas a 170°C durante 10 minutos.

As propriedades mecânicas dinâmicas foram medidas utilizando-se um dispositivo dinâmico Instron no modo de compressão-tração de acordo com os seguintes métodos. Uma peça de teste da composição elastomérica reticulada (vulcanizada a 170°C, durante 10 minutos) tendo uma forma cilíndrica (comprimento = 25 mm; diâmetro = 12 mm), carregada previamente por compressão até 25% de deformação longitudinal com relação ao comprimento inicial, e mantida em uma temperatura fixada previamente (10°C, 23°C, e 70°C) durante toda a duração do teste, foi submetida a uma tração sinusoidal dinâmica tendo uma amplitude mais ou menos de 3,5% com relação ao comprimento sob carga previa e, com uma frequência de 100 Hz. As propriedades mecânicas dinâmicas são expressas em termos de valores do módulo elástico dinâmico (E') e de Tan delta (fator de perda). O valor de Tan delta é calculado como a proporção entre o módulo viscoso (E'') e o módulo elástico (E'). O comportamento termoplástico é avaliado como a diferença $\Delta E'$ entre o módulo elástico dinâmico medido em duas temperaturas de referência selecionadas com base no tipo de composição elastomérica e/ou a sua aplicação no pneu.

20 EXEMPLO 1

Preparação das composições elastoméricas 1 a 6 (banda de rodagem)

As composições elastoméricas 1 a 6 apresentadas na tabela 1 foram preparadas como se segue (as quantidades dos vários componentes são apresentadas em ppc)

25 Todos os componentes, exceto enxofre e aceleradores (TBBS), foram misturados em conjunto em um misturador interno (modelo Pomini PL 1.6) durante cerca de 5 minutos (primeira etapa). Tão logo foi alcançada a temperatura de $145 \pm 5^\circ\text{C}$, a composição elastomérica foi descarregada. O enxofre e os aceleradores (TBBS), foram então adicionados e a mistura foi

executada em um misturador de rolos aberto (segunda etapa).

Tabela 1

Amostra	1 (*)	2 (*)	3 (*)	4 (^)	5 (^)	6 (*)
Primeira etapa						
NR	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
BR	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
SBR	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
TESPT	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
N234	55,0	63,0	55,0	55,0	55,0	55,0
sílica	-	-	8,0	-	-	-
GF002	-	-	-	-	8,0	-
GF350nm	-	-	-	8,0	-	-
RICS						8,0
Ácido esteárico	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Óxido de zinco	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Antioxidante	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Óleo aromático	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Segunda etapa						
Enxofre	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
TBBS	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7

(*) comparação

(^) Invenção

- 5 SBR: copolímero de estireno/1,3-butadieno preparado em emulsão tendo um teor de estireno de 23,5% em peso (Europrene® 1500-Polimeri Europa);
- BR: polibutadieno (Europrene Neocis® BR40-Polimeri Europa);
- 10 NR: borracha natural (SMR GP);
 Sílica: Zeosil® 1165 MP (Rhodia);
 TESPT: bis(3-trietoxisililpropil)tetrassulfeto (Degussa-Hüls);
 N234: negro de fumo
- GF002: flocos de vidro micronizado com espessura de 2 µm e relação de aspecto em torno de 30:1 tratados com cerca de 8% em peso de TESP (Glass Flake Ltd);
- 15 GF350nm: flocos de vidro moído com espessura de 350 nm e relação de aspecto em torno de 850:1 tratados com cerca de 8% em peso de TGESPD (Glass Flake Ltd);
- 20 RICS: fibras de vidro com diâmetro de 10 µm (Nippon Glass

Fibers);

antioxidante: fenil-p-fenilenodiamina (6-PPD-Akso Nobel);

TBBS: N-terc-butil-2-benzotiazilsulfenamida (Vulkacit®

NZ/EGC – Lanxess).

5

Todas as amostras foram avaliadas conforme descrito acima e os resultados são resumidos na tabela 2 seguinte.

TABELA 2

Resultados	1 (*)	2 (*)	3 (*)	4 (A)	5 (A)	6 (*)
PROPRIEDADES VERDES						
Mooney ML (1+4) 100°C	100	117	118	98	100	97
PROPRIEDADES MECÂNICAS ESTÁTICAS						
Densidade [g/cm ³] 23°C	100	102	102	102	102	102
Dureza IRHD 23°C	100	105	103	103	102	105
Dureza IRHD 100°C	100	106	106	106	102	108
DIREÇÃO PARALELA À CALANDRAGEM						
Módulo de tração 10%/0 [MPa]	100	116	108	136	120	193
Módulo de tração 50%/0 [MPa]	100	118	112	151	126	209
Módulo de tração 100% [MPa]	100	126	120	163	136	169
Módulo de tração 300% [MPa]	100	129	119	112	111	117
Resistência à tração [MPa]	100	94	94	95	99	98
Alongamento em ruptura [%]	100	83	88	94	96	92
Energia [J/cm ³]	100	80	86	99	101	97
DIREÇÃO ORTOGONAL À CALANDRAGEM						
Módulo de tração 10%/0 [MPa]	100	115	103	127	110	110
Módulo de tração 50%/0 [MPa]	100	112	105	142	112	108
Módulo de tração 100% [MPa]	100	112	105	155	117	107
Módulo de tração 300% [MPa]	100	115	108	109	98	94
Resistência à tração [MPa]	100	94	94	92	96	85
Alongamento em ruptura [%]	100	89	90	90	99	92
Energia [J/cm ³]	100	85	83	89	97	78
Relação de Módulo de tração 100%	100	113	114	105	116	158
PROPRIEDADES MECÂNICAS DINÂMICAS						
E' (23°C)	100	114	108	123	107	125
E' (70°C)	100	114	107	128	109	123
AE' (23°C – 70°C)	100	117	112	96	95	134
Tang. delta (23°C)	100	105	101	92	97	95
Tan delta (70°C)	100	104	98	93	96	99

As amostras 4 e 5 de acordo com a invenção atual mostraram

uma viscosidade igual ou menor do que aquela da amostra 1 (estabelecida como 100) e ainda mais baixa do que aquela da amostra 2 e 3, constituída de uma quantidade aumentada de carga (negro de fumo ou sílica). Uma viscosidade reduzida no estado não reticulado significa uma melhor capacidade de processamento. A dureza é aumentada em todos os casos para ambas as temperaturas consideradas.

A amostra 5 e ainda mais a amostra 4 mostraram valores muito bons de propriedades dinâmicas. O reforço maior foi obtido para as amostras 5 e 6, mas esta última é muito mais termoplástica (valor de $\Delta E'$ mais elevado entre 23°C e 70°C).

Outra vantagem importante dos flocos de vidro é proveniente da análise das propriedades de tração medidas ao longo de duas direções perpendiculares. A tabela 2 mostra os valores do módulo de tração medido ao longo de duas direções ortogonais uma em relação a outra, para se avaliar o reforço em duas dimensões. Os dados da tabela 2, conforme evidenciado pelo valor do módulo de tração na proporção de 100%, mostrou claramente que os flocos de vidro produzem um reforço isotrópico, mesmo melhor do que as cargas convencionais, enquanto que as fibras de vidro não o fazem.

EXEMPLO 2

Preparação de composições elastoméricas 7 a 11 (banda de rodagem)

As composições elastoméricas 7 a 11 apresentadas na tabela 3 foram preparadas como se segue (as quantidades dos vários componentes são apresentadas em ppc).

Todos os componentes, exceto enxofre e aceleradores (DPG80 e CBS), foram misturados em conjunto em um misturador interno (modelo Pomini PL 1.6) durante cerca de 5 minutos (primeira etapa). Tão logo a temperatura alcançou $145 \pm 5^\circ\text{C}$, a composição elastomérica foi descarregada. O enxofre e os aceleradores (DPG e CBS), foram então adicionados e a mistura foi executada em um misturador de rolos aberto (segunda etapa).

TABELA 3

AMOSTRA	7 (*)	8 (^)	9 (^)	10 (^)	11 (A)
PRIMEIRA ETAPA					
S-SBR	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0
BR	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0
Sílica	70,0	60,0	65,0	60,0	65,0
TESPT	5,6	4,8	5,2	4,8	5,2
GF001	-	10,8	5,4	-	-
GF350nm	-	-	-	10,8	5,4
Ácido esteárico	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Óxido de zinco	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Óleo aromático	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Antioxidante	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
SEGUNDA ETAPA					
Enxofre	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
DPG80	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
CBS	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0

(*) comparação

(^) Invenção

5 S-SBR: copolímero de estireno/1,3-butadieno preparado em solução tendo um teor de estireno de 25% em peso e um teor de vinila de 50% em peso, com relação ao peso total do copolímero; e contendo 37,5 ppc de óleo aromático (Buna® VSL 5025-1-Lanxess);

10 BR: polibutadieno (Europrene Neocis® BR40-Polimeri Europa);

Sílica: Zeosi® 1165 MP (Rhodia);

TESPT: bis(3-trietoxisililpropil) tetrassulfeto (Degussa-Hüls);

GF001: flocos de vidro micronizado com espessura em torno de 1 µm e relação de aspecto em torno de 45:1 tratado com cerca de 8% em peso de TESP (Glass Flake Ltd.);

15 GF350nm: flocos de vidro moído com espessura de cerca de 350 nm e relação de aspecto em torno de 850:1, tratado com cerca de 8% em peso de TESP;

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

DPG80: difenil guanidina (Rhenogran® DPG80-Rhein

20 Chemie);

CBS: N-cicloexil-2-benzotiazil-sulfenamida (Vulkacit® CZ/C-

Lanxess).

Todas as amostras foram avaliadas conforme descrito acima e os resultados são resumidos na tabela 4 seguinte.

TABELA 4

RESULTADOS	7 (*)	8 (^)	9 (^)	10 (^)	11 (A)
PROPRIEDADES VERDES					
Mooney ML (1+4) 100°C	100	82	92	83	89
DIREÇÃO PARALELA À CALANDRAGEM					
Módulo a 50% (MPa)	100	107	109	130	114
Módulo a 100% (MPa)	100	116	114	148	125
Módulo a 300% (MPa)	100	105	110	117	112
Resistência à tração (MPa)	100	88	98	95	96
Alongamento em ruptura (%)	100	87	92	87	89
IRHD Densidade (10°C)	100	96	99	97	98
IRHD Densidade (23°C)	100	96	98	97	98
IRHD Densidade (100°C)	100	99	102	102	101
DIREÇÃO ORTOGONAL À CALANDRAGEM					
E' (10°C)	100	93	98	102	100
E' (23°C)	100	93	100	103	100
E' (70°C)	100	97	103	109	104
AE' (10°C – 70°C)	100	88	94	96	96
Tan delta (10°C)	100	94	100	91	97
Tan delta (23°C)	100	89	94	88	93
Tan delta (70°C)	100	83	91	82	90

5 (*) comparação

(^) Invenção

As composições elastoméricas 8 a 11 de acordo com a invenção atual, quando comparadas com a composição elastomérica de comparação 7 (ajustada para 100) mostraram uma viscosidade reduzida no seu estado não reticulado, dessa forma mostrando uma melhor capacidade de processamento. Adicionalmente, as composições elastoméricas 8 a 11 mostraram propriedades mecânicas estáticas e dinâmicas iguais ou melhoradas. Mais especialmente, as composições elastoméricas 8 a 11 mostraram módulo melhorado.

Além disso, as composições elastoméricas 8 a 11 mostraram uma capacidade termoplástica reduzida, indicada pelo valor reduzido de $\Delta E'$ (valor de $\Delta E'$ menor entre 10°C e 70°C).

EXEMPLO 3

Preparação das composições elastoméricas 12 e 13 (inserto do costado)

As composições elastoméricas 12 e 13 apresentadas na tabela 5 foram preparadas como se segue (as quantidades dos vários componentes são apresentadas em ppc).

5 Todos os componentes, exceto enxofre e aceleradores (TBBS), foram misturados em conjunto em um misturador interno (modelo Pomini PL 1.6) durante cerca de 5 minutos (primeira etapa). Tão logo a temperatura atingiu a $145 \pm 5^\circ\text{C}$, a composição elastomérica foi descarregada. O enxofre de os aceleradores (TBBS), foram então adicionados e a mistura foi executada em um misturador de rolos aberto (segunda etapa).

10 **TABELA 5**

AMOSTRA	12 (*)	13 (^)
PRIMEIRA ETAPA		
BR	50	50
IR	50	50
N660	35	35
Sílica	20	10
TESPT	1,2	0,4
GF001	-	10,8
Óxido de zinco	4	4
Antioxidante	3,5	3,5
SEGUNDA ETAPA		
Enxofre	1,3	1,3
TBBS	2	2

(*) Comparação

(^) Invenção

BR: polibutadieno (Europrene Neocis® BR40-Polimeri Europa);

15 IR: cis-1,4-poliisopreno (SKI-Nizhnekamskamskneftchim Export);

N660: negro de fumo;

Sílica: Zeosil® 1115 MP (Rhodia);

TESPT: bis(3-trietoxisililpropil) tetrassulfeto (Degussa-Hüls);

20 GF001: flocos de vidro micronizado com espessura em torno de $1 \mu\text{m}$ e relação de aspecto em torno de 45:1 tratado com cerca de 8% em peso de TESP (Glass Flake Ltd.);

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

TBBS:N-terc-butyl-2-benzotiazilsulfenamida (Vulkacit®
 NZ/EGC-Lanxess).

Todas as amostras foram avaliadas conforme descrito anteriormente e os resultados foram resumidos na tabela 6 seguinte.

5 TABELA 6

RESULTADOS	12 (*)	13 (^)
PROPRIEDADES VERDES		
Money ML (1+4) 100°C	100	97
PROPRIEDADES MECÂNICAS ESTÁTICAS		
Módulo a 50% (MPa)	100	142
Módulo a 100% (MPa)	100	147
Resistência à tração (MPa)	100	116
Alongamento em ruptura (%)	100	96
Dureza IRHD (23°C)	100	103
Dureza IRHD (100°C)	100	105
PROPRIEDADES MECÂNICAS DINÂMICAS		
E' (23°C)	100	114
E' (70°C)	100	114
ΔE' (23°C – 70°C)	100	81
Tan delta (23°C)	100	98
Tan delta (70°C)	100	91

(*): comparação

(^): invenção

A composição elastomérica 13 de acordo com a invenção atual, quando comparada com a composição elastomérica de comparação 12 (ajustada a 100) mostrou uma viscosidade reduzida no seu estado não reticulado, mostrando assim uma melhor capacidade de processamento. Adicionalmente, as composições elastoméricas 13 mostraram propriedades mecânicas estáticas e dinâmicas iguais ou melhoradas. Mais especialmente, as composições e elastoméricas 13 mostraram um módulo melhorado, um módulo elástico dinâmico melhorado e termo-plasticidade reduzida, indicado pelo valor ΔE' reduzido (valor menor de ΔE' entre 23°C e 70°C).

EXEMPLO 4

Preparação das composições elastoméricas 14 a 16 (carga de contas)

As composições elastoméricas 14 a 16 apresentadas na tabela 7 foram preparadas como se segue (as quantidades dos vários componentes são apresentadas em ppc).

Todos os componentes, exceto o enxofre, os aceleradores e o doador de metileno (TBBS + HMMM), foram misturados em conjunto em um misturador interno (modelo Pomini PL 1.6) durante cerca de 5 minutos (primeira etapa). Tão logo a temperatura atingiu $145 \pm 5^\circ\text{C}$, a composição elastomérica foi descarregada. O enxofre, o acelerador e o doador de metileno então foram adicionados, e a mistura foi executada em um misturador de rolos aberto (segunda etapa).

TABELA 7

EXEMPLO	14 (*)	15 (^)	16 (^)
PRIMEIRA ETAPA			
IR	100	100	100
N326	75	75	75
GF001	-	10,8	-
GF350nm	-	-	10,8
Óxido de zinco	10	10	10
Antioxidante	2	2	2
Ácido esteárico	2	2	2
Naftenato de cobalto	0,6	0,6	0,6
resorcinol	1,8	1,8	1,8
SEGUNDA ETAPA			
Enxofre	7	7	7
TBBS	1	1	1
HMMM	1,8	1,8	1,8

(*): comparação

10 (^): invenção

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

N326: negro de fumo;

15 GF001: flocos de vidro micronizado com espessura em torno de $1 \mu\text{m}$ e relação de aspecto em torno de 45:1 tratado com cerca de 8% em peso de TESP (Glass Flake Ltd.);

GF350nm: flocos de vidro moído com espessura de cerca de 350 nm e relação de aspecto em torno de 850:1, tratado com cerca de 8% em peso de TESP;

20 Antioxidante: fenil-p-fenilenodiamina (6-PPD-Akso Nobel);

TBBS: N-terc-butil-2-benzotiazilsulfenamida (Vulkacit® NZ/EGC-Lanxess).

HMMM: hexametoximetilmelamina.

TABELA 8

EXEMPLO	14 (*)	15 (^)	16 (^)
PROPRIEDADES VERDES			
Money ML (1+4) 100°C	100	89	91
PROPRIEDADES MECÂNICAS ESTÁTICAS			
Módulo a 10% (MPa)	100	108	122
Módulo a 50% (MPa)	100	112	124
Módulo a 100% (MPa)	100	108	113
Resistência à tração (MPa)	100	108	102
Alongamento em ruptura (%)	100	100	100
Dureza Shore D (23°C)	100	103	104
PROPRIEDADES MECÂNICAS DINÂMICAS			
E' (70°C)	100	105	107
E' (100°C)	100	107	109
AE' (70°C-100°C)	100	99	99
Tang delta (70°C)	100	100	100
Tang delta (100°C)	100	97	98

(*): comparação

(^): a invenção

- 5 As composições elastoméricas 15 e 16 de acordo com a invenção atual, quando comparadas com a composição elastomérica de comparação 14 (ajustada a 100) mostraram uma viscosidade reduzida no seu estado não reticulado, dessa forma mostrando uma capacidade de processamento melhor. Adicionalmente, as composições elastoméricas 15 e
- 10 16 mostraram propriedades mecânicas estáticas e dinâmicas iguais ou melhoradas. Mais especialmente, as composições elastoméricas 15 e 16 mostraram o módulo melhorado e o módulo elástico dinâmico melhorado.

REIVINDICAÇÕES

1. Pneu compreendendo pelo menos de um elemento estrutural, incluindo um material elastomérico reticulado obtido pela reticulação de uma composição elastomérica reticulável, compreendendo:

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

dita composição elastomérica reticulável caracterizada pelo fato de compreender adicionalmente:

- 10 (c) cerca de 1 ppc a cerca de 80 ppc de flocos de vidro tendo uma espessura média igual ou menor do que 5,0 µm e uma relação de aspecto média maior do que 1.

2. Pneu de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do referido pneu compreender:

- 15 -uma estrutura de carcaça com formato substancialmente toroidal, tendo bordas laterais opostas associadas com as estruturas de contas direita e esquerda;

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

- 20 -uma banda de rodagem aplicada em uma posição radialmente externa com relação à referida estrutura de cinta;

-um par de costados aplicados lateralmente nos lados opostos com relação à referida estrutura de carcaça;

- 25 em que o referido elemento estrutural é pelo menos um da referida banda de rodagem, ou o referido par de costados.

3. Pneu de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato das estruturas de contas serem definidas pelas respectivas dobras da carcaça e são constituídas pelo menos de um núcleo de contas e pelo menos uma carga de contas, a referida carga de contas sendo o referido elemento

estrutural.

4. Pneu de acordo com a reivindicação 2 ou 3, caracterizado pelo fato de adicionalmente compreender:

5 -uma subcamada de banda de rodagem aplicada em uma posição radialmente interna com relação à referida banda de rodagem; em que o referido elemento estrutural é a referida subcamada de banda de rodagem.

5. Pneu de acordo com qualquer das reivindicações 2 a 4, caracterizado pelo fato do referido pneu compreender:

10 -um par de insertos de costado que se estendem radialmente de cada uma das referidas estruturas de costado para a borda lateral correspondente da referida banda de rodagem; e em que o referido elemento estrutural é o referido par de insertos de costado.

15 6. Pneu de acordo com qualquer das reivindicações 2 a 5, caracterizado pelo fato do referido pneu compreender:

-um par de camadas antiabrasivas colocadas em uma posição axialmente externa com relação à referida dobra de carcaça; em que o referido elemento estrutural é o referido par de camadas antiabrasivas.

7. Pneu de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato dos referidos flocos de vidro terem uma espessura média de cerca de 0,01 μm a cerca de 5,0 μm .

25 8. Pneu de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato dos referidos flocos de vidro terem uma espessura média de cerca de 0,05 μm a cerca de 2,0 μm .

9. Pneu de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato dos referidos flocos de vidro terem uma espessura média de cerca de 0,2 μm a cerca de 1,0 μm .

10. Pneu de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato dos referidos flocos de vidro terem um diâmetro médio de cerca de 0,1 μm a cerca de 3000 μm .

5 11. Pneu de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato dos referidos flocos de vidro terem um diâmetro médio de cerca de 1 μm a cerca de 1500 μm .

12. Pneu de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato dos referidos flocos de vidro terem um diâmetro médio de cerca de 1 μm a cerca de 500 μm .

10 13. Pneu de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato dos referidos flocos de vidro terem uma relação de aspecto média maior do que 2.

15 14. Pneu de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato dos referidos flocos de vidro terem uma relação de aspecto maior do que 10.

15. Pneu de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato dos referidos flocos de vidro terem uma relação de aspecto média na faixa de cerca de 10:1 a cerca de 1000:1.

20 16. Pneu de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato dos referidos flocos de vidro terem uma relação de aspecto média na faixa de cerca de 20:1 a cerca de 900:1.

17. Pneu de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato dos referidos flocos de vidro terem uma relação de aspecto média na faixa de cerca de 50:1 a cerca de 800:1.

25 18. Pneu de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato dos referidos flocos de vidro serem tratados na superfície com silanos funcionais.

19. Pneu de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato do referido silano funcional ser selecionado do grupo que é constituído de

aminopropiltrialcoxisilanos, viniltrialcoxisilanos,
glicidoxipropiltrialcoxisilanos, metacriloxi-propiltrialcoxisilanos,
alcoxisilanos polisulfurizados, ou misturas dos mesmos.

20. Pneu de acordo com qualquer das reivindicações
5 anteriores, caracterizado pelo fato da área projetada dos referidos flocos de
vidro representar pelo menos 50% da área total projetada de todas as
partículas de vidro.

21. Pneu de acordo com qualquer das reivindicações
anteriores, caracterizado pelo fato da quantidade dos referidos flocos de vidro
10 variar de cerca de 2 ppc a cerca de 60 ppc.

22. Pneu de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo
fato da quantidade dos referidos flocos de vidro variar de cerca de 3 ppc a
cerca de 20 ppc.

FIG. 1

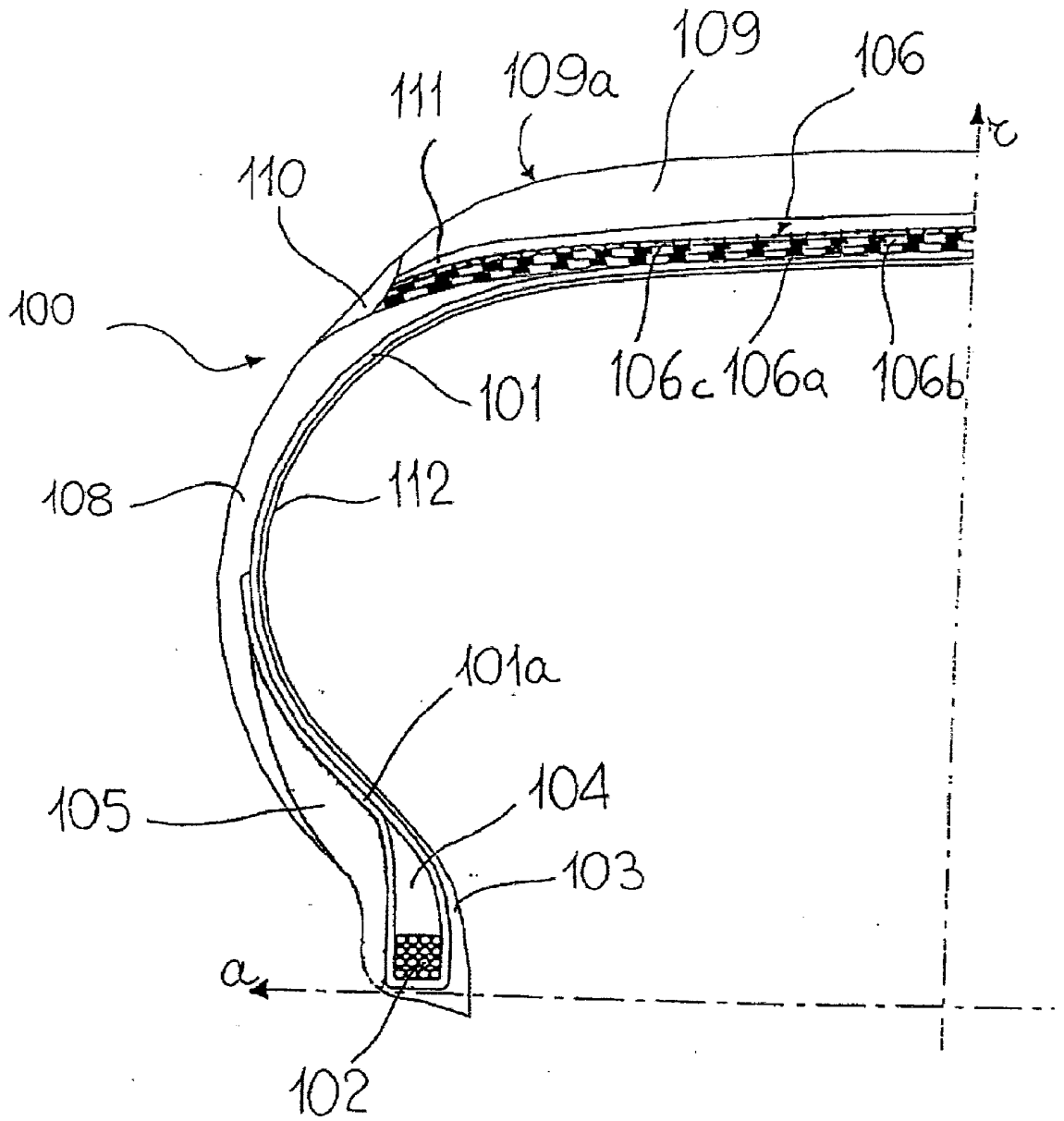


FIG. 2

