

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

(21) **PI 0621452-5 A2**

(22) Data de Depósito: 03/03/2006
(43) Data da Publicação: 09/10/2012
(RPI 2179)



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

(54) Título: PNEU, BANDA DE RODAGEM DE PNEU, COMPOSIÇÃO ELASTOMÉRICA RETICULÁVEL, PRODUTO FABRICADO ELASTOMÉRICO RETICULADO, E, ATIVADOR OBTIDO POR CO-MOAGEM A SECO DE UMA MISTURA

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

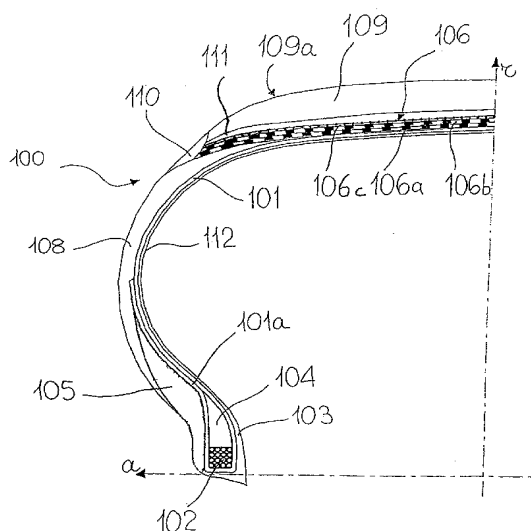
(72) Inventor(es): Attilio Citterio, Clementina Spera, Maurizio Galimberti

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006001965 de 03/03/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/098784de 07/09/2007

(57) Resumo: PNEU, BANDA DE RODAGEM DE PNEU, COMPOSIÇÃO ELASTOMÉRICA RETICULÁVEL, PRODUTO FABRICADO ELASTOMÉRICO RETICULADO, E, ATIVADOR OBTIDO POR COMOAGEM A SECO DE UMA MISTURA. Pneu compreendendo pelo menos um elemento estrutural incluindo um material elastomérico reticulável obtido através da reticulação de uma composição elastomérica reticulável compreendendo: (a) pelo menos um polímero elastomérico de dieno; (b) pelo menos um ativador obtido por co-moagem a seco uma mistura compreendendo: - pelo menos um sal, ou um óxido, ou um hidróxido de metal pertencendo a grupos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, ou 16 da tabela periódica de elementos; e pelo menos um material em camada, o referido material em camada tendo uma espessura de camada individual de 0,01 nm a 30 nm, preferivelmente de 0,05 nm a 15 nm, mais preferivelmente de 0,1 nm a 2 nm; (c) pelo menos um acelerador de vulcanização; (d) enxofre ou derivados do mesmo.



“PNEU, BANDA DE RODAGEM DE PNEU, COMPOSIÇÃO ELASTOMÉRICA RETICULÁVEL, PRODUTO FABRICADO ELASTOMÉRICO RETICULADO, E, ATIVADOR OBTIDO POR CO-MOAGEM A SECO DE UMA MISTURA”

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

Mais particularmente, a presente invenção se refere a um pneu compreendendo pelo menos um elemento estrutural incluindo um material elastomérico reticulado obtido através da reticulação de uma composição elastomérica reticulável compreendendo pelo menos um polímero elastomérico de dieno e pelo menos um ativador obtido por co-moagem a seco de uma mistura compreendendo pelo menos um sal, ou um óxido, ou um hidróxido de metal pertencendo a grupos de 2 a 16 da Tabela Periódica de Elementos, e pelo menos um material em camada nano-dimensionado.

15 Além disso, a presente invenção também se refere a uma composição elastomérica reticulável compreendendo pelo menos um polímero elastomérico de dieno e pelo menos um ativador obtido por co-moagem a seco de uma mistura compreendendo pelo menos um sal, ou um óxido, ou um hidróxido de um metal pertencendo a grupos de 2 a 16 da Tabela Periódica de Elementos, e pelo menos um material em camada nano-dimensionado, assim como a um artigo fabricado reticulado obtido através da reticulação da referida composição elastomérica reticulável.

20 Além disso, a presente invenção também se refere a uma banda de rodagem incluindo uma composição elastomérica reticulável compreendendo pelo menos um polímero elastomérico de dieno e pelo menos um ativador obtido por co-moagem a seco de uma mistura compreendendo pelo menos um sal, ou um óxido, ou um hidróxido de um metal pertencendo a grupos de 2 a 16 da Tabela Periódica de Elementos, e pelo menos um material em camada nano-dimensionado.

Processos para vulcanização de polímeros elastoméricos de dieno com enxofre são amplamente usados na indústria da borracha para a produção de uma faixa ampla de produtos fabricados, e em particular de pneus. Embora estes processos levem a produção de produtos vulcanizados de alta qualidade, eles incluem uma complexidade considerável ligada principalmente ao fato de que, a fim de obter uma vulcanização ideal em tempos industrialmente aceitáveis, é necessário usar um sistema de vulcanização complexo que inclua, além de enxofre, um ou mais ativadores tal como, por exemplo, compostos de metais pesados, tal como, por exemplo, compostos de zinco, e em particular, ZnO , ZnCO_3 , $\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , sais de zinco de ácidos graxos tal como, por exemplo, estereato de zinco, e um ou mais aceleradores tais como, por exemplo, tiazoles, ditiocarbamatos, tiurams, guanidina, sulfenamidas. A presença destes produtos pode, em alguns casos acarretar problemas consideráveis com relação a possibilidade de danos/toxidade ambos quando sendo produzidos e quando em uso, em particular quando os produtos fabricados vulcanizados são planejados para uso médico-saúde ou em alimentos.

Compostos de zinco, em particular, óxido de zinco, freqüentemente em combinação com ácidos graxos tal como, por exemplo, ácido esteárico, são freqüentemente usados na produção de composições elastoméricas reticuláveis que podem ser usadas na fabricação de pneus. Devido ao desgaste aos quais os pneus são freqüentemente submetidos, partículas finas da composição elastomérica reticulável, em particular da composição elastomérica reticulável incluída em uma banda de rodagem do pneu, são dispersas no ambiente causando assim sérios problemas de poluição. É de fato conhecido que o zinco tem um efeito prejudicial em micro-organismos.

A este respeito, diversas tentativas têm sido feitas para reduzir ou eliminar a quantidade dos referidos compostos de metal pesado, em

particular de compostos de zinco, das composições elastoméricas reticuláveis.

Por exemplo, o Pedido de Patente Internacional WO 00/37267 em nome do requerente se refere a uma composição elastomérica reticulável que é particularmente utilizável para produzir bandas de rodagem de pneus, compreendendo: (a) uma base de polímero contendo uma cadeia insaturada reticulável; (b) um sistema de vulcanização incluindo: (b1) uma quantidade de entre 0,5 phr e 2 phr de enxofre, (b2) uma quantidade de entre 1,5 phr e 7 phr de pelo menos um acelerador de vulcanização contendo pelo menos um átomo de carbono ligado a pelo menos dois átomos de enxofre, (b3) uma quantidade não maior que 2 phr, expressa em termos de equivalentes de óxido de zinco, de pelo menos um ativador. Ainda que reduzindo a quantidade de ativador, seria nestas condições possível obter um pneu com resistência melhorada ao desgaste capaz de manter suas propriedades características inalteradas de retenção de estrada úmida e de resistência à rodagem.

“International Polymer Science and Technology” (1994), Vol. 21, N°. 7, páginas de 45-51 se referem a possibilidade de reduzir a quantidade de óxido de zinco em composições elastoméricas reticuláveis. Para este fim, um composto que consiste de óxido de zinco / enxofre / ácido esteárico / 2-mercaptobenzotiazol / dissulfeto de tetrametiluram é adicionado para as referidas composições no lugar da mistura mecânica dos referidos produtos que são normalmente usados. Desta forma, um aumento na taxa de vulcanização e uma redução no tempo de indução de vulcanização com temperaturas baixas são referidos por terem sido alcançados.

A Patente Americana US 3.856.729 se refere a uma composição elastomérica reticulável compreendendo uma borracha de dieno, enxofre e um ativador, caracterizados pelo fato de que o enxofre e o ativador estão presentes em uma quantidade de entre 0,1 phr e 0,8 phr, preferivelmente entre 0,1 phr e 0,6 phr, e entre 0,1 e 1,0 phr, preferivelmente entre 0,1 phr e 0,5 phr, respectivamente. As referidas quantidades são apreciavelmente

inferiores as quantidades normalmente usadas. O produto fabricado reticulado obtido é referido por ter boa resistência a rupturas, boa resistência ao alongamento e boa resistência ao envelhecimento.

5 A Patente Americana US 3.451.458 se refere a uma composição elastomérica reticulável com enxofre que é particularmente utilizável para preparar bandas de rodagem de pneus, compreendendo uma borracha de dieno sintética e sílica, a referida composição sendo substancialmente isenta de ativadores com base em óxidos de metal, e em particular óxidos de zinco. A ausência de óxidos de zinco é referida por tornar
10 possível obter assim pneus com boa resistência à tração e boa resistência ao desgaste.

O Pedido de Patente Internacional WO 2004/052981 se refere a um método para vulcanização de um composto de borracha, em que o composto de borracha, sob aquecimento, na presença de enxofre ou de um
15 composto contendo enxofre, e um acelerador de vulcanização, é contatado com um ativador compreendendo um material de suporte carregado com íons Ba, Pd, Cd, Ca, Mg e/ou Zn, preferivelmente íons Zn, providos no suporte através de um processo de troca iônica com uma solução contendo íons metal. Preferivelmente, o material de suporte é referido por ser uma argila tal como,
20 por exemplo, haloisita, ilita, caolinita, bentonita, filossicato e/ou argilas do tipo paligorsquita. O ativador acima mencionado é referido por permitir que o teor de zinco do composto de borracha seja reduzido através de um fator 20 se o ativador é carregado com íons zinco, ou por permitir que o zinco seja substituído com outros metais se o ativador é carregado com íons metais
25 diferentes, sem afetar negativamente as propriedades físicas e mecânicas do composto de borracha vulcanizado.

Do ponto de vista do requerente, composições elastoméricas reticuláveis em que a quantidade de compostos de metais pesados, em particular de compostos de zinco, é reduzida ou mesmo eliminada, devem

satisfazer diversas exigências a fim de torná-los vantajosamente utilizáveis na produção de produtos fabricados reticulados, e em particular de pneus. De fato, a redução ou eliminação de compostos de metais pesados, em particular de compostos de zinco, não deve comprometer as propriedades fundamentais do produto fabricado reticulado obtido, tal como suas propriedades mecânicas (ambas, estática e dinâmica), para não mencionar sua resistência ao desgaste. Além disso, a referida redução ou eliminação não deveria ter um impacto negativo nos tempos de vulcanização, que poderiam se tornar inaceitáveis a partir do ponto de vista de produção industrial.

O requerente verificou que é possível obter composições elastoméricas reticuláveis substancialmente isentas de compostos de metais pesados, em particular de compostos de zinco, que podem ser vantajosamente usadas na produção de produtos fabricados reticulados, em particular na fabricação de pneus, através da adição nas composições elastoméricas reticuláveis de pelo menos um ativador obtido por co-moagem a seco de uma mistura compreendendo pelo menos um sal, ou um óxido, ou um hidróxido de um metal pertencendo a grupos de 2 a 16 da Tabela Periódica de Elementos, e pelo menos um material em camada nano-dimensionado.

A adição do referido pelo menos um ativador torna possível obter, mesmo na ausência substancial de compostos de metais pesados, em particular de compostos de zinco, um produto fabricado reticulado que tem boas propriedades mecânicas (ambas, estática e dinâmica), enquanto mantém tempos de vulcanização aceitáveis. Além disso, uma resistência melhorada ao desgaste foi verificada.

De acordo com um primeiro aspecto, a presente invenção se refere a um pneu, compreendendo pelo menos um elemento estrutural incluindo um material elastomérico reticulado obtido através da reticulação de uma composição elastomérica reticulável compreendendo:

- (a) pelo menos um polímero elastomérico de dieno;

- (b) pelo menos um ativador obtido por co-moagem a seco de uma mistura compreendendo:

- pelo menos um sal, ou um óxido, ou um hidróxido de um metal pertencendo a grupos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, ou 16 da Tabela Periódica dos Elementos; e

- pelo menos um material em camadas, o referido material em camadas tendo uma espessura de camada individual de 0,01 nm a 30 nm, preferivelmente de 0,05 nm a 15 nm, mais preferivelmente de 0,1 nm a 2 nm;

(c) pelo menos um acelerador de vulcanização;

10 (d) enxofre ou derivados do mesmo.

De acordo com uma outra forma de realização preferida, o pneu compreende:

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

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

20 - uma banda de rodagem radialmente superposta sobre referida estrutura de cinta;

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

em que referido elemento estrutural é a banda de rodagem.

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

(a) pelo menos um polímero elastomérico de dieno;

(b) pelo menos um ativador obtido por co-moagem a seco de uma mistura compreendendo:

- pelo menos um sal, ou um óxido, ou um hidróxido de um metal pertencendo a grupos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, ou 16 da Tabela Periódica dos Elementos; e

- pelo menos um material em camadas, o referido material em camadas tendo uma espessura de camada individual de 0,01 nm a 30 nm, preferivelmente de 0,05 nm a 15 nm, mais preferivelmente de 0,1 nm a 2 nm;

(c) pelo menos um acelerador de vulcanização;

(d) enxofre ou derivados do mesmo.

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

(a) pelo menos um polímero elastomérico de dieno;

(b) pelo menos um ativador obtido por co-moagem a seco de uma

mistura compreendendo:

- pelo menos um sal, ou um óxido, ou um hidróxido de um metal pertencendo a grupos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, ou 16 da Tabela Periódica dos Elementos; e

- pelo menos um material em camadas, o referido material em camadas tendo uma espessura de camada individual de 0,01 nm a 30 nm, preferivelmente de 0,05 nm a 15 nm, mais preferivelmente de 0,1 nm a 2 nm;

(c) pelo menos um acelerador de vulcanização;

(d) enxofre ou derivados do mesmo.

De acordo com um outro aspecto, a presente invenção se refere a um produto fabricado elastomérico reticulado obtido através da reticulação da referida composição elastomérica reticulável.

De acordo com uma forma de realização preferida, o referido pelo menos um ativador (b) pode ser obtido por co-moagem a seco de uma mistura compreendendo:

- pelo menos um sal, ou um óxido, ou um hidróxido de um

metal pertencendo a grupos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, ou 16 da Tabela Periódica dos Elementos;

- pelo menos um material em camadas, o referido material em camadas tendo uma espessura de camada individual de 0,01 nm a 30 nm, preferivelmente de 0,05 nm a 15 nm, mais preferivelmente de 0,1 nm a 2 nm; e

- pelo menos um sal de alquil amônio ou alquil fosfônio.

De acordo com uma outra forma de realização preferida, o referido pelo menos um ativador (b) pode ser obtido por co-moagem a seco de a mistura compreendendo:

- pelo menos um sal, ou um óxido, ou um hidróxido de um metal pertencendo a grupos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, ou 16 da Tabela Periódica dos Elementos; e

- pelo menos um material em camadas modificado com pelo menos um sal de alquil amônio ou alquil fosfônio, o referido material em camadas tendo uma espessura de camada individual de 0,01 nm a 30 nm, preferivelmente de 0,05 nm a 15 nm, mais preferivelmente de 0,1 nm a 2 nm.

De acordo com uma forma de realização preferida, a referida composição elastomérica reticulável é substancialmente isenta de compostos de metal pesado, em particular de compostos de zinco.

Para os fins da presente descrição e das reivindicações que seguem, a expressão "substancialmente isento de compostos de metal pesado" significa que a referida composição elastomérica reticulável compreende uma quantidade de compostos de metal pesado de modo que a quantidade de metais pesados presente na referida composição elastomérica reticulável é de 0 phr a 0,2 phr, preferivelmente de 0,01 phr a 0,15 phr. Em particular, a referida composição elastomérica reticulável é substancialmente isenta de compostos de metal pesado que são geralmente usados como ativadores em composições elastoméricas reticuláveis com enxofre, tal como, por exemplo:

compostos de zinco, em particular, ZnO , ZnCO_3 , $\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{Zn}(\text{DH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , sais de zinco de ácidos graxos saturados ou insaturados contendo de 8 a 18 átomos de carbono, tais como, por exemplo, estearato de zinco, octanoato de zinco, os referidos sais de zinco sendo opcionalmente formados no *situ* na composição elastomérica de ZnO e ácido graxo. Além disso, a referida composição elastomérica reticulável é substancialmente isenta de outro tóxico e/ou compostos de metal pesado prejudiciais tais como, por exemplo, Bi_2O_3 , CdO , HgO , PbO , Pb_3O_4 , PbO_2 , ou misturas dos mesmos.

Para os fins da presente descrição e das reivindicações que seguem, o termo "phr" significa as partes em peso de um dado componente da composição elastomérica reticulável por 100 partes em peso de polímero elastomérico (s).

Para os fins da presente descrição e das reivindicações que seguem, exceto quando de outra forma indicado, todos os números expressando valores, quantidades, percentagens e assim por diante, devem ser entendidos como sendo modificados em todos os exemplos pelo termo "cerca". Também, todas as faixas incluem quaisquer combinações de pontos mínimos e máximos descritos e incluem qualquer faixa intermediária dos mesmos, que podem ou não podem ser especificamente enumeradas aqui.

Deveria ser salientado que, para os fins da presente descrição e das reivindicações que seguem, referências a Tabela Periódica dos Elementos se referem a Tabela Periódica dos Elementos IUPAC, versão datada de 3 Outubro de 2005, relatada no site da Internet seguinte: www.iupac.org/reports/periodic_table.

Deveria ser salientado também, para os fins da presente descrição e das reivindicações que seguem, que a expressão "metal pertencendo a grupos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, ou 16 da Tabela Periódica dos Elementos" também significam metais pertencendo a série lantanida e a série actinida.

De acordo com uma forma de realização preferida, o referido metal pertencendo a grupos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, ou 16 da Tabela Periódica dos Elementos, pode ser selecionado dentre:

- metais alcalino-terrosos tais como, por exemplo, cálcio, magnésio, ou misturas dos mesmos;

- metais de transição tais como, por exemplo, zinco, cobalto, níquel, ferro, molibdênio, manganês, cromo, cério, ou misturas dos mesmos; zinco é particularmente preferido;

- metais de grupo principal tais como, por exemplo, estanho, antimônio, ou misturas dos mesmos;

De acordo com uma forma de realização preferida, o referido polímero elastomérico de dieno (a) pode ser selecionado dentre aqueles comumente usados em composições elastoméricas reticuláveis com enxofre, que são particularmente apropriados para produzir pneus, isto é de polímeros elastoméricos ou copolímeros com uma cadeia insaturada tendo uma temperatura de transição vítrea (T_g) geralmente abaixo de 20°C , preferivelmente na faixa de 0°C a 110°C . Estes polímeros ou copolímeros podem ser de origem natural ou podem ser obtidos por polimerização da solução, polimerização da emulsão ou polimerização da fase gasosa de uma ou mais diolefinas conjugadas, opcionalmente misturadas com pelo menos um comonômero selecionado dentre monovinilarenos e/ou comonômeros polares. Preferivelmente, os polímeros ou copolímeros obtidos contém o referido pelo menos um comonômero selecionado dentre monovinilarenos e/ou comonômeros polares em uma quantidade de não mais do que 60% em peso.

As diolefinas conjugadas geralmente contém de 4 a 12, preferivelmente de 4 a 8 átomos de carbono, e podem ser selecionadas, por exemplo, dentre: 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 particularmente

preferidos.

Monovinilarenos que podem ser opcionalmente usados como comonômeros geralmente contém de 8 a 20, preferivelmente de 8 a 12 átomos de carbono, e podem ser selecionados, por exemplo, dentre: estireno; 1-vinilnaftaleno; 2-vinilnaftaleno; vários derivados de alquila, cicloalquila, arila, alquilarila ou arilalquila de estireno tais como, por exemplo, α -metilestireno, 3-metilestireno, 4-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-benzilestireno, 4-p-tolilestireno, 4-(4-fenilbutil) estireno, ou misturas dos mesmos. Estireno é particularmente preferido.

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

Preferivelmente, o referido polímero elastomérico de dieno (a) pode ser selecionado, por exemplo, dentre: cis-1,4-poliisopreno (natural ou sintético, preferivelmente borracha natural), 3,4-poliisopreno, polibutadieno (em particular polibutadieno com um teor elevado em 1,4-cis), copolímeros de isopreno/isobuteno opcionalmente halogenados, copolímeros de 1,3-butadieno/acrilonitrila, copolímeros de estireno/1,3-butadieno, copolímeros de estireno/isopreno/1,3-butadieno, copolímeros de estireno/1,3-butadieno/acrilonitrila, ou misturas dos mesmos

A composição elastomérica reticulável referida acima pode opcionalmente compreender (a') pelo menos um polímero elastomérico de uma ou mais monoolefinas com um comonômero olefínico ou derivados do mesmo. As monoolefinas podem ser selecionadas, por exemplo, dentre: etileno e α -olefinas geralmente contendo de 3 a 12 átomos de carbono, tais como, por exemplo, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, ou

misturas dos mesmos. Os seguintes são preferidos: copolímeros de etileno e uma α -olefina, opcionalmente com um dieno; homopolímeros de isobuteno ou copolímeros dos mesmos com quantidades pequenas de um dieno, que são opcionalmente pelo menos parcialmente halogenados. O dieno opcionalmente presente geralmente contém de 4 a 20 átomos de carbono e é preferivelmente selecionado dentre: 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-hexadieno, 1,4-ciclohexadieno, 5-etilideno-2-norborneno, 5-metileno-2-norborneno, vinilnorborneno, ou misturas dos mesmos. Dentre estes, os seguintes são particularmente preferidos: copolímeros de etileno/propileno (EPR) ou copolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM); poliisobuteno, borrachas de butila; borrachas de halobutila, em particular borrachas de clorobutila ou bromobutila; ou misturas das mesmas.

Os polímeros elastoméricos acima referidos, isto é o polímero elastomérico de dieno (a) e o polímero elastomérico (a'), podem ser opcionalmente funcionalizados através da reação com agentes de terminação apropriados ou agentes de copulação. Em particular, os polímeros elastoméricos de dieno obtidos através da polimerização aniônica na presença de um iniciador organometálico (em particular um iniciador de organólítio) podem ser funcionalizados através da reação de grupos organometálicos residuais derivados do iniciador com agentes de terminação apropriados ou agentes de copulação tais como, por exemplo, iminas, carbodiimidas, halogenetos de alquil estanho, benzofenonas substituídas, alcoxissilanos ou ariloxissilanos (ver, por exemplo, Patente Européia EP 451.604, ou Patentes US 4.742.124, ou US 4.550.142).

Os polímeros elastoméricos acima referidos, isto é, o polímero elastomérico de dieno (a) e polímero elastomérico (a'), podem incluir opcionalmente pelo menos um grupo funcional que pode ser selecionado, por exemplo, dentre: grupos carboxílicos, grupos carboxilato, grupos anidrido, grupos éster, grupos epóxi, ou misturas dos mesmos.

De acordo com uma forma de realização preferida, o referido sal de um metal pertencendo a grupos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 ou 16 da Tabela Periódica dos Elementos, pode ser selecionado, por exemplo, dentre os sais de metal orgânicos ou inorgânicos, ou misturas dos mesmos.

Sais de metal orgânicos que podem ser vantajosamente usados na presente invenção podem ser selecionados, por exemplo, dentre os sais de: ácidos monocarboxílico ou dicarboxílico saturados ou insaturados, alifáticos, alicíclico ou aromáticos contendo de 1 a 22 átomos de carbono; ácidos sulfônicos; ácidos fosfônicos, ácidos bóricos, ou misturas dos mesmos. Os sais de ácido carboxílico saturados ou insaturados, alifáticos ou aromáticos são preferidos.

Exemplos específicos de ácidos carboxílicos alifáticos que podem ser vantajosamente usados na presente invenção são: ácido fórmico, ácido acetil acético, ácido acético, ácido propiônico, ácido butírico, ácido láurico, ácido láctico, ácido heptanóico, ácido etil-hexanóico, ácido octanóico ou ácido neodecanóico; ou ácidos graxos tais como, por exemplo, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido palmítico, ou misturas dos mesmos.

Exemplos específicos de ácidos carboxílicos aromáticos que podem ser vantajosamente usados na presente invenção são: ácido benzóico, ácido naftóico, ácido ftálico, ácido p- fenilenodiacético, ou misturas dos mesmos.

Os sais acima mencionados de metais orgânicos também podem ser formados *in situ* na composição elastomérica reticulável do óxido ou hidróxido do metal e do ácido carboxílico.

De acordo com uma forma de realização preferida, os referidos sais de metal orgânicos podem ser selecionados, por exemplo, dentre: octanoato de zinco, estearato de zinco, naftenato de zinco, naftenato de

cobalto, naftenato de níquel, octanoato de níquel, octanoato de cério, octanoato de molibdênio, propionato de cobalto, propionato de níquel, octanoato de ferro, estearato de níquel, estearato de magnésio, acetato de magnésio, acetilacetato de magnésio, estearato de cálcio, laurato de cálcio, estearoil-lactato de cálcio, ou misturas dos mesmos. O octanoato de zinco é particularmente preferido.

Sais de metal inorgânicos que podem ser vantajosamente usados na presente invenção podem ser selecionados, por exemplo, dentre: halogenetos, cloretos, sulfatos, carbonatos, fosfatos, nitratos, ou misturas dos mesmos.

De acordo com uma forma de realização preferida, os referidos sais de metal inorgânicos podem ser selecionados, por exemplo, dentre: cloreto de zinco, carbonato de cobalto, carbonato de zinco, hidrato de hidróxido, carbonato de ferro, carbonato de chumbo, metil carbonato de magnésio, etil carbonato de magnésio, isopropil carbonato de magnésio, sulfato de ferro, ou misturas dos mesmos. O cloreto de zinco é particularmente preferido.

De acordo com uma forma de realização preferida, o referido óxido de um metal pertencendo a grupos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, ou 16 da Tabela Periódica dos Elementos, pode ser selecionado, por exemplo, dentre: óxido de cálcio, óxido de magnésio, óxido de zinco, óxido de cobalto, óxido de cério, óxido de molibdênio, óxido de manganês, óxido de ferro, ou misturas dos mesmos. O óxido de zinco, óxido de magnésio, ou misturas dos mesmos são particularmente preferidos. O óxido de zinco é ainda particularmente preferido.

De acordo com uma forma de realização preferida, o referido hidróxido de um metal pertencendo a grupos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, ou 16 da Tabela Periódica dos Elementos, pode ser selecionado, por exemplo, dentre: hidróxido de zinco, hidróxido de cobalto, hidróxido de

magnésio, hidróxido de cálcio, ou misturas dos mesmos. O hidróxido de zinco é particularmente preferido.

O referido pelo menos um sal, ou um óxido, ou um hidróxido de um metal pertencendo a grupos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, ou 16 da Tabela Periódica dos Elementos pode ser co-moído com o referido pelo menos um material em camadas como tal, ou como uma mistura apropriada com uma carga inerte, tal como, por exemplo, sílica.

De acordo com uma forma de realização preferida, o referido material em camadas pode ser selecionado, por exemplo, dentre: filossilicatos tal como, esmectitas, por exemplo, montmorilonita, bentonita, nontronita, beidelita, volkonscoita, hectorita, saponita, sauconita; vermiculita; haloisita; sericita; óxidos de aluminato; hidrotalcita; ou misturas dos mesmos. Montmorilonita, bentonita são particularmente preferidas. Este material em camadas geralmente contém íons permutáveis tal como sódio (Na^+), cálcio (Ca^{2+}), potássio (K^+), magnésio (Mg^{2+}), hidróxido (HO^-), ou carbonato (CO_3^{2-}), presentes nas superfícies das intercamadas.

Exemplos de materiais em camadas que podem ser usados de acordo com a presente invenção e estão disponíveis comercialmente são os produtos conhecidos pelo nome Cloisite[®] Na^+ , da Southern Clay Products, ou Bentonita[®] AG/3 da Dal Cin S.p.A.; ou Dellite[®] HPS da Laviosa Chimica Mineraria S.p.A.

De acordo com uma forma de realização preferida, o referido ativador (b) está presente na composição elastomérica reticulável em uma quantidade de 1 phr a 8 phr, preferivelmente de 1,5 phr a 5 phr.

De acordo com uma outra forma de realização preferida, o referido ativador (b) está presente na composição elastomérica reticulável em uma quantidade de modo que a quantidade de metal presente na referida composição elastomérica reticulável é de 0,01 phr a 1,0 phr, preferivelmente de 0,02 phr a 0,5 phr.

De acordo com uma forma de realização preferida, o referido acelerador de vulcanização (c) pode ser selecionado, por exemplo, dentre:

- tiazóis tal como, por exemplo, 2- mercaptobenzotiazol (MBT), o sal de zinco de 2- mercaptobenzotiazol (ZMBT), dissulfeto de 2- mercaptobenzotiazol (MBTS), 2,4-dinitrofenilmercaptobenzotiazol, ou misturas dos mesmos;
- sulfenamidas tal como, por exemplo, N-ciclohexil-2- benzotiazilsulfenamida (CBS), N-oxidietileno-2- benzotiazilsulfenamida (OBS), N-t-butil-2- benzotiazilsulfenamida (TBBS), N,N-diciclohexil-2- benzotiazilsulfenamida (DCBS), ou misturas dos mesmos;
- guanidinas tal como, por exemplo, difenilguanidina (DPG), di-o-toluilguanidina (DOTG), o-tolilbiguanida (OTBG), ou misturas dos mesmos;
- tiurams tal como, por exemplo, monossulfetos de tiuram [por exemplo, monossulfeto de tetrametiltiuram (TMTM)], dissulfetos de tiuram [por exemplo, dissulfeto de tetrametiltiuram (TMT ou TMTD), dissulfeto de tetraetiltiuram (TETD), dissulfeto de tetrabutiltiuram (TBTD ou TBTS), dissulfeto de dimetildifeniltiuram (MPTD), dissulfeto de dietildifeniltiuram (EPTD)], tetrassulfetos de tiuram (por exemplo, tetrassulfeto de pentametenotiuuram), hexassulfetos de tiuram (por exemplo, hexassulfeto de pentametenotiuuram), ou misturas dos mesmos;
- ditiocarbamatos tal como, por exemplo, N-dimetilditiocarbamato de zinco (ZDMC), N-dietilditio- carbamato de zinco (ZDEC), N-dibutilditiocarbamato de zinco (ZDBC), N-etilfenilditiocarbamato de zinco (ZEPC), N-pentametenoditiocarbamato de zinco (ZCMC), N-dibenzilditiocarbamato de zinco (ZBEC), N- dietilditiocarbamato de telurium (Te DEC ou TDEC), N- dietilditiocarbamato de selênio (Se DEC), N-dietilditiocarbamato de cádmio (Cd DEC), N-dietilditio- carbamato de cobre (Cu DEC), N-dietilditiocarbamato de chumbo, (LDMC), N-diamilditiocarbamato

de chumbo (LDAC), N-dimetilditiocarbamato de bismuto (Bi DMC), N-pentametenoditiocarbamato de piperidina (PPC), ou misturas dos mesmos;

- bases de Schiff e outros aceleradores amino tal como, por exemplo, produtos de condensação entre acroleínas homólogas com bases aromáticas, produtos de condensação de butiraldeído-anilina (BAA), tricrotonilidenotetramina (TLT), ciclohexiletilamina (CEA), polietilenopoliamina (PEP), hexametileno- tetramina (HEXA), ou misturas dos mesmos;

- xantatos tal como, por exemplo, isopropil xantato de zinco (ZIX), butil xantato de zinco (ZBX), isopropil xantato de sódio (WaIX), xantato de dissulfetodibutílica (DBX), ou misturas dos mesmos;

De acordo com uma forma de realização preferida, o referido acelerador de vulcanização (c) está presente na composição elastomérica reticulável em uma quantidade de 0,5 phr a 5 phr, preferivelmente de 1 phr a 3 phr.

De acordo com uma forma de realização preferida, o referido enxofre ou derivados do mesmo (d) pode ser selecionado dentre:

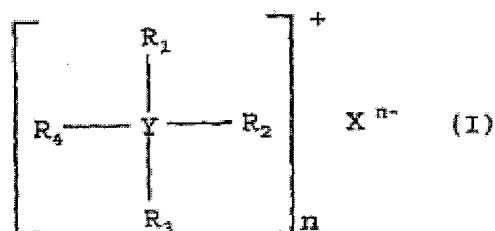
- enxofre solúvel (enxofre cristalino);
- enxofre insolúvel (enxofre polimérico);
- enxofre disperso em óleo (por exemplo 33% enxofre conhecido sob o nome comercial Crystex[®] OT33 da Flexsys);
- doadores de enxofre tal como, por exemplo, dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD), dissulfeto de tetrabenzil- tiuram (TBzTD), dissulfeto de tetraetiltiuram (TETD), dissulfeto de tetrabutiltiuram (TBTd), dissulfeto de dimetildifeniltiuram (MPTD), tetrassulfeto ou hexassulfeto de pentametenotiuram (DPTT), dissulfeto de morfolinobenzotiazol (MBSS), N-oxidietilenoditiocarbamil-N'-oxidietilenosulen- amida (OTOS), ditiodimorfolina (DTM ou DTDM), dissulfeto de caprolactama (CLD); ou misturas dos mesmos;

De acordo com uma forma de realização preferida, o referido enxofre ou derivados do mesmo (c) está presente na composição elastomérica reticulável em uma quantidade de 0,5 phr a 5 phr, preferivelmente de 1 phr a 3 phr.

5 Como descrito acima, o referido pelo menos um ativador (b) pode ser obtido por co-moagem a seco de uma mistura compreendendo pelo menos um sal, ou um óxido, ou um hidróxido de um metal pertencendo a grupos de 2 a 16 da Tabela Periódica dos Elementos, pelo menos um material em camadas nano-dimensionado, e pelo menos um sal de alquil amônio ou alquil fosfônio.

10 Alternativamente, como descrito acima, o referido pelo menos um ativador (b) pode ser obtido por co-moagem a seco de uma mistura compreendendo pelo menos um sal, ou um óxido, ou um hidróxido de um metal pertencendo a grupos de 2 a 16 da Tabela Periódica dos Elementos, e pelo menos um material em camadas modificado com pelo menos um sal de alquil amônio ou alquil fosfônio.

De acordo com uma forma de realização preferida, o referido sal de alquil amônio ou alquil fosfônio pode ser selecionado, por exemplo, dentre sais de fosfônio ou amônio quaternário tendo fórmula geral (I):



20 em que:

- Y representa N ou P;

- R_1 , R_2 , R_3 e R_4 , que podem ser iguais ou diferentes um de cada outro, representam um grupo C_1 - C_{20} alquila linear ou ramificada ou hidroxialquila; um grupo C_1 - C_{20} alquenila ou hidroxialquenila linear ou ramificada; um grupo $-R_5$ -SH ou $-R_5$ -NH em que R_5 representa grupo C_1 - C_{20}

alquilenos linear ou ramificados; um grupo arila C_6-C_{18} , um grupo C_7-C_{20} arilalquila ou alquilarila; um grupo C_5-C_{18} cicloalquila, o referido grupo cicloalquila possivelmente contendo heteroátomo tal como oxigênio, nitrogênio ou enxofre;

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

- n representa 1, 2 ou 3.

O referido sal de alquil amônio ou alquil fosfônio é capaz de suportar reações de troca iônica com os íons que, como já descrito acima, estão presentes nas superfícies das intercadas dos materiais em camadas.

10 No caso de usar um material em camadas modificado com pelo menos um sal de alquil amônio ou alquil fosfônio, a sua modificação pode ser realizada através do tratamento do referido material em camadas com pelo menos um sal de alquil amônio ou alquil fosfônio antes de adicioná-lo aos polímeros elastoméricos.

O tratamento do material em camadas com o pelo menos um sal de alquil amônio ou alquil fosfônio pode ser realizado de acordo com métodos conhecidos tal como, por exemplo, através de uma reação de troca iônica entre o material em camadas e o pelo menos um sal de alquil amônio ou alquil fosfônio: maiores detalhes sobre o referido tratamento podem ser encontrados, por exemplo, nas Patentes Americanas US 4.136.103, US 5.747.560, ou US 5.952.093.

25 Exemplos de materiais em camadas modificados com pelo menos um sal de alquil amônio ou alquil fosfônio que podem ser usados de acordo com a presente invenção e estão comercialmente disponíveis são os produtos conhecidos pelo nome de Dellite[®] 67G, Dellite[®] 72T, Dellite[®] 43B, da Laviosa Chimica Mineraria S.p.A.; Cloisite[®] 25A, Cloisite[®] 10A, Cloisite[®] 15A, Cloisite[®] 20A, da Southern Clay Products; Nanofil[®] 5, Nanofil[®] 8, Nanofil[®] 9, da Süd Chemie.

Como descrito acima, o referido pelo menos um ativador (b) é obtido por co-moagem a seco.

Para os fins da presente invenção e das reivindicações que seguem, a expressão "co-moagem a seco" significa que a co-moagem é realizada substancialmente na ausência de quaisquer componentes líquidos tais como, por exemplo, água, solventes, ou misturas dos mesmos (isto é, se presentes, os referidos componentes líquidos estão presentes em uma quantidade inferior a 10% em peso com relação ao peso total da mistura a ser co-moída).

De acordo com uma forma de realização preferida, o referido pelo menos um ativador (b) é obtido por co-moagem a seco de uma mistura compreendendo:

- de 1% em peso a 65% em peso, preferivelmente de 3% em peso a 35%, de pelo menos um sal, ou um óxido, ou um hidróxido de um metal pertencendo a grupos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, ou 16 da Tabela Periódica dos Elementos;

- de 35% em peso a 99% em peso, preferivelmente de 65% em peso a 97% em peso, de pelo menos um material em camadas, o referido material em camadas tendo uma espessura de camada individual de 0,01 nm a 30 nm, preferivelmente de 0,05 nm a 15 nm, mais preferivelmente de 0,1 nm a 2 nm, o referido material em camadas sendo opcionalmente modificado com pelo menos um sal de alquil amônio ou alquil fosfônio;

- de 0% em peso a 50% em peso, preferivelmente de 2% em peso a 30%, de pelo menos um sal de alquil amônio ou alquil fosfônio;

a referida % em peso sendo expressa com relação ao peso total do ativador (b) obtido.

De acordo com uma forma de realização preferida, a referida co-moagem é realizada a uma temperatura de -100°C a 60°C, preferivelmente de 0° C a 50°C, durante um tempo de 20 min a 7 horas, preferivelmente de 1

hora a 3 horas.

Qualquer moedor ou dispositivo convencional de moagem que seja capaz de prover energia suficiente para efetuar a fratura dos compostos a serem co-moídos podem ser usados de acordo com a presente invenção.

5 Preferivelmente, um moinho de esferas centrífugo é usado.

De acordo com uma forma de realização preferida, o referido ativador (b) contém uma quantidade de metal de 0,5% em peso a 20% em peso, preferivelmente de 2% em peso a 15% em peso, com relação ao peso total do ativador (b).

10 A referida quantidade de metal pode ser determinada de acordo com as técnicas conhecidas, tal como, por exemplo, Espectroscopia de plasma copulado por indução - emissão atômica (ICP-AES): outros detalhes com relação à referida técnica serão encontrados nos exemplos que seguem.

De acordo com um outro aspecto, a presente invenção se refere a um ativador obtido por co-moagem a seco de uma mistura compreendendo:

- pelo menos um sal, ou um óxido, ou um hidróxido de um metal pertencendo a grupos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, ou 16 da Tabela Periódica dos Elementos; e

20 - pelo menos um material em camadas, o referido material em camadas tendo uma espessura de camada individual de 0,01 nm a 30 nm, preferivelmente de 0,05 nm a 15 nm, mais preferivelmente de 0,1 nm a 2 nm.

Pelo menos uma carga de reforço pode ser adicionada vantajosamente à composição elastomérica reticulável acima descrita, em uma quantidade geralmente de 0 phr a 120 phr, preferivelmente de 10 phr a 90 phr. A carga de reforço pode ser selecionada dentre as comumente usadas para os produtos fabricados reticulados, em particular para pneus, tal como, por exemplo, negro de fumo, sílica, alumina, aluminossilicatos, carbonato de cálcio, caulim, ou misturas dos mesmos.

Os tipos de negro de fumo que podem ser usados de acordo

com a presente invenção podem ser selecionados dentre aqueles convencionalmente usados na produção de pneus, geralmente tendo uma área de superfície não menor do que $20 \text{ m}^2/\text{g}$ (determinada pela absorção de CTAB como descrito no padrão ISO 6810).

5 A sílica que pode ser usada de acordo com a presente invenção pode geralmente ser uma sílica pirogênica ou, preferivelmente, uma sílica precipitada, com uma área de superfície BET (medida de acordo com o padrão ISO 5794/1) de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ a $500 \text{ m}^2/\text{g}$, preferivelmente de $70 \text{ m}^2/\text{g}$ a $200 \text{ m}^2/\text{g}$.

10 Quando a carga de reforço compreendendo sílica está presente, a composição elastomérica reticulável pode vantajosamente incorporar um agente de copulação capaz de interagir com a sílica e de ligada com a base elastomérica durante a vulcanização.

Agentes de copulação que são preferivelmente usados são aqueles com base em silano que podem ser identificados por exemplo, pela fórmula estrutural seguinte (II):



em que os grupos R, que podem ser iguais ou diferentes um do outro, são selecionados dentre: grupos alquila, alcóxi ou arilóxi ou dentre átomos de halogênio, com a condição que pelo menos um dos grupos R seja um grupo alcóxi ou arilóxi; n é um número inteiro de 1 a 6, extremos incluídos; X é um grupo selecionado dentre: nitroso, mercapto, amino, epóxido, vinila, cloreto, cloro, $-(S)_nA_1H_{2n}-Si-(R_3)_3$, ou $-S-COR_5$, em que m e n são números inteiros de 1 a 6, extremos incluídos e os grupos R_5 são definidos como acima.

Dentre os agentes de copulação de silano que são particularmente preferidos estão tetrassulfeto de bis (3-trietoxisililpropil) ou dissulfeto de bis (3-trietoxisililpropil). Os referidos agentes de copulação podem ser usados como tal ou como uma mistura apropriada com uma carga

inerte (por exemplo negro de fumo) a fim de facilitar a sua incorporação dentro do polímero elastomérico.

De acordo com uma forma de realização preferida, o referido agente de copulação de silano está presente na composição elastomérica reticulável em uma quantidade de 0 phr a 10 phr, preferivelmente de 0,5 phr a 5 phr.

A composição elastomérica reticulável de acordo com a presente invenção pode ser vulcanizada de acordo com técnicas conhecidas. Para este fim, na composição, depois de um primeiro estágio de processamento termomecânico, um agente de vulcanização com base em enxofre é incorporado junto com aceleradores de vulcanização. Neste segundo estágio de processamento, a temperatura é geralmente mantida abaixo de 120° C, preferivelmente abaixo de 100°C, a fim de evitar qualquer fenômeno de pré-reticulação indesejado.

A composição elastomérica reticulável de acordo com a presente invenção pode compreender outros aditivos comumente usados selecionados com base na aplicação específica para a qual a composição é planejada. Por exemplo, os seguintes podem ser adicionados a referida composição: antioxidantes, agentes anti-envelhecimento, plastificadores, adesivos, agentes anti-ozônio, resinas modificadoras, fibras (por exemplo polpa Kevlar[®]), ou misturas dos mesmos.

Em particular, com o propósito de prover ainda processabilidade, um plastificador geralmente selecionado dentre óleos minerais, óleos vegetais, óleos sintéticos, ou misturas dos mesmos, tais como, por exemplo, óleo aromático, óleo naftênico, ftalatos, óleo de soja, ou misturas dos mesmos, podem ser adicionadas a composição elastomérica de acordo com a presente invenção. A quantidade de plastificador pode estar na faixa de geralmente 2 phr a 100 phr e preferivelmente de 5 phr a 50 phr.

A composição elastomérica reticulável de acordo com a

presente invenção pode ser preparada misturando junto os componentes de polímero com a carga de reforço opcionalmente presente e com os outros aditivos de acordo com as técnicas conhecidas na arte. A misturação pode ser realizada, por exemplo, usando um misturador aberto do tipo moinho aberto, ou um misturador interno do tipo com rotores tangenciais (Banbury) ou com rotores de engrenagem (Intermix), ou em misturadores contínuos do tipo Ko-Kneader (Buss) ou do tipo parafuso duplo de co-rotação ou contra-rotação.

A presente invenção será agora ilustrada em maiores detalhes por meio de uma forma de realização ilustrativa, com referência a Fig.1 anexa, que é uma vista em sessão transversal de uma porção de um pneu fabricado de acordo com a invenção.

“a”indica uma direção axial e “r”indica uma direção radial. Para simplificar, a Fig. 1 mostra somente uma porção do pneu, a porção restante não representada sendo idêntica e simetricamente arrumada com relação a direção radial “x”.

O pneu (100) compreende pelo menos uma lona de carcaça (101), as bordas laterais opostas que estão associadas com estruturas de talão respectivas compreendendo pelo menos um núcleo de talão (102) e pelo menos um enchimento de talão (104). A associação entre a lona de carcaça (101) e o núcleo de talão (102) é alcançada aqui, através do dobramento das bordas laterais opostas da lona de carcaça (101) ao redor do núcleo de talão (102) para se formar assim a chamada cobertura de carcaça (101a) como mostrado na figura Fig. 1.

Alternativamente, o núcleo de talão convencional (102) pode ser substituído por pelo menos um suplemento anular formado por arames emborrachados arrumados em espirais concêntricas (não representado na Fig. 1) (veja, por exemplo, Pedidos da Patente Européia EP 928.680 ou EP 928.702, ambas no nome do requerente). Nesse caso, a lona de carcaça (101) não é dobrada ao redor dos referidos suplementos anulares, a copulação sendo

provida por uma segunda lona de carcaça (não representada na Fig. 1), aplicada externamente sobre a primeira.

A lona de carcaça (101) geralmente compreende um grande número de cordas de reforço arrumadas paralelamente entre si e pelo menos parcialmente cobertas com uma camada de uma composição elastomérica reticulada. Estas cordas de reforço são freqüentemente feitas de fibras têxteis, por exemplo, rayon, náilon ou tereftalato de polietileno, ou de fios de aço trançados juntos, cobertos com uma liga de metal (por exemplo, ligas de cobre/ zinco, zinco/manganês, zinco/molibdênio/cobalto, e similares).

A lona de carcaça (101) é usualmente do tipo radial, isto é, ela incorpora cordas de reforço arrumadas em uma direção substancialmente perpendicular com relação à direção circunferencial. O núcleo de talão (102) é incluso no talão (103), definido ao longo da borda circunferencial interna do pneu (100), com a qual o pneu é engatado no aro (não representado na Fig. 1) formando parte de uma roda do veículo. O espaço definido por cada cobertura de carcaça (101a) contém um enchimento de talão (104) no qual o núcleo de talão (102) é embutido. Uma tira à prova de desgaste (105) é colocada usualmente numa posição axialmente externa com relação à cobertura da carcaça (101a).

Uma estrutura de cinta (106) é aplicada ao longo da circunferência da lona da carcaça (101). Em uma forma de realização particular na Fig. 1, a estrutura da cinta (106) compreende duas tiras da cinta (106a, 106b) que incorporam um grande número de cordas de reforço, tipicamente cordas de metal, que são paralelas entre si em cada tira e se cruzam com relação a tira adjacente, orientadas assim para formar um ângulo pré-determinado com relação à direção circunferencial. A tira da cinta radial externa (106b) pode opcionalmente ser aplicada pelo menos em uma camada de reforço grau zero (106c), comumente conhecida como "cinta 0°", que geralmente incorpora um grande número de cordas de reforço, tipicamente

cordas têxteis, arrumadas em um ângulo de poucos graus com relação à direção circunferencial, e cobertas e soldadas juntas por meio de uma composição elastomérica reticulável.

Um costado (108) é também aplicado externamente na lona da
5 carcaça (101), este costado se estendendo em uma posição externa axialmente, do talão (103) até o final da estrutura da cinta (106).

Uma banda de rodagem (109), que pode ser fabricada de acordo com a presente invenção, cujas bordas laterais são conectadas aos costados (108), é aplicada circunferencialmente em uma posição radialmente
10 externa a estrutura da cinta (106). Externamente, a banda de rodagem (109) tem uma superfície de rolamento (109a) projetada para entrar em contato com o solo. Sulcos circunferenciais que são conectados através de entalhes transversos (não representados na Fig. 1) para assim definir um grande número de blocos de várias formas e tamanhos distribuídos sobre a superfície
15 de rolamento (109a) são geralmente feitos nessa superfície (109a), que são representados com simplicidade na Fig. 1 como sendo lisos.

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

Como representado na Fig. 1, a subcamada da banda (111)
20 pode ter uma espessura uniforme.

Alternativamente, a subcamada da banda (111) pode ter uma espessura variável na direção transversal. Por exemplo, a espessura pode ser maior perto das suas bordas externas do que na zona central.

Na Fig. 1, a referida subcamada da banda (111) se estende
25 sobre uma superfície substancialmente correspondente a superfície em desenvolvimento da referida estrutura de cinta (106). Alternativamente, a referida subcamada da banda (111) se estende somente ao longo de pelo menos uma parte em desenvolvimento da referida estrutura de cinta (106), por exemplo, partes laterais opostas da referida estrutura de cinta (106), (não

representadas na Fig. 1).

Uma tira fabricada como material elastomérico (110), comumente conhecida como “mini parede-lateral”, pode opcionalmente estar presente na zona de conexão entre os costados (108) e a banda de rodagem (109), esta mini parede-lateral sendo geralmente obtida por co-extrusão com a banda de rodagem e permitindo uma melhoria na interação mecânica entre a banda de rodagem (109) e os costados (108). Alternativamente, a parte 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 forro que provê a impermeabilidade necessária para inflar o pneu de ar, pode também ser provida em uma posição interna com relação à lona da carcaça (101).

O processo para produção de pneu de acordo com a presente invenção, pode ser realizado de acordo com técnicas e usando aparelhos conhecidos na arte, como descrito, por exemplo, na Patente Européia EP 199.064, ou na Patente Americana US 4.872.822 ou US 4.768.937, o referido processo incluindo a fabricação do pneu bruto, e subseqüentemente moldagem e vulcanização do pneu

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

A presente invenção será ainda ilustrada abaixo por meio de diversas formas de realizações ilustrativas, que serão dadas puramente com propósitos indicativos e sem qualquer limitação desta invenção.

EXEMPLO 1 (comparativo)

Preparação do ativador através de um processo de solução com troca iônica.

20,0 g de Closite[®] Na⁺ (montmorilonita natural pertencente a

família esmectita da Southern Clay Products) e 1,6 litros de água desmineralizada foram adicionados a um frasco com fundo redondo de 2 litros e a mistura foi aquecida a 50° C e mantidos nesta temperatura, sob agitação mecânica (300 ppm), por 1 hora. Subseqüentemente, 2,4 g de cloreto de zinco dissolvido em 50 ml de uma solução de etanol/água desmineralizada (1:1 por volume) foram adicionados e a mistura obtida foi mantida a 50° C, sob agitação mecânica (300 ppm), por 4,5 horas. Subseqüentemente, a mistura foi resfriada a temperatura ambiente, sob agitação mecânica (300 ppm), a referida temperatura (23° C), por 30 minutos. Então a mistura foi parada e a mistura foi deixada assentar. O sedimento obtido foi filtrado em um filtro de papel e foi lavado com a solução de etanol/água desmineralizada (1:1 por volume) para parcialmente eliminar o excesso de ânion cloreto do filtrado. Subseqüentemente, o produto sólido obtido foi re-colocado em suspensão em 100 ml de água desmineralizada e dialisado, por 12 horas até que o excesso de ânion cloreto foi totalmente eliminado (isto é, foi indetectável pela adição de nitrato de prata) da mistura. A mistura obtida foi subseqüentemente filtrada em um filtro de papel e seca com ar a 65° C, por 12 horas. 19,3 g de produto sólido foram obtidos tendo uma quantidade de zinco de 3,37% em peso com relação ao peso total do produto sólido obtido.

A quantidade de zinco foi determinada por Espectroscopia de plasma copulado por indução-emissão atômica (ICP-AES) operada como se segue.

1 g do produto sólido obtido como descrito acima, foi adicionado a um cadinho de platina e aquecido a 1000° C até o final da evolução da fumaça. Subseqüentemente, o produto sólido restante foi resfriado a temperatura ambiente (23° C) e 10 ml de uma solução água/ácido clorídrico (10:1 por volume) foram então adicionados. A suspensão obtida foi aquecida em um banho de água, a 100° C, subseqüentemente filtrada com um filtro de papel e lavada, três vezes, com água. Uma solução de 100 ml foi

obtida a qual foi subsequenteiramente adicionada a um Espectrômetro de Emissão Atômica (modelo IRIS da Thermo Jarrel Ash) para determinar o teor de zinco.

EXEMPLO 2

5 Preparação do ativador por co-moagem a seco

25,0 g de Cloisite® Na⁺ (montmorillonita natural pertencendo a família esmectita da Southern Clay Products) e 5,42 g de uma mistura de octanoato de zinco/sílica (75/25 peso/peso) foram adicionados a um moinho de esferas centrífugo de 0.250 l (modelo Sl00 da Retsch), carregado com 7
10 esferas de aço inoxidável tendo um diâmetro de 20,0 mm. A mistura foi triturada, durante 2 horas, com uma velocidade giratória de 440 rpm, a temperatura ambiente (23°C). 30, 2 g de produto sólido foram obtidos tendo um teor de zinco de 2,45% em peso com relação ao peso total do produto sólido obtido.

15 A quantidade de zinco foi determinada por Espectroscopia de plasma copulado por indução - emissão atômica (ICP-AES) operando como discutido acima.

EXEMPLO 3

Preparação do ativador por co-moagem a seco

20 25,0 g de Cloisite® Ma⁺ (montmorillonita natural pertencendo a família esmectita da Southern Clay Produtos) e 10,85 g de uma mistura octanoato de zinco/sílica (75/25 peso/peso) foram adicionados a um moinho de esferas centrífugo de 0.250 l (modelo Sl00 da Retsch), carregado com 7
25 esferas de aço inoxidável tendo um diâmetro de 20,0 mm. A mistura foi triturada, durante 2 horas, com um velocidade giratória de 440 rpm, a temperatura ambiente (23°C). 35,6 g de produto sólido foram obtidos tendo um teor de zinco de 4,21% em peso com relação ao peso total do produto sólido obtido.

A quantidade de zinco foi determinada por Espectroscopia de

plasma copulado por indução - emissão atômica (ICP-AES) operando como discutido acima.

EXEMPLO 4

Preparação do ativador por co-moagem a seco

5 32,0 g de Cloisite[®] Na⁺ (montmorillonita natural pertencendo a família esmectita da Southern Clay Products) e 1,21 g de óxido de zinco foram adicionados a um moinho de esferas centrífugo de 0,250 l (modelo S100 da Retsch), carregado com 7 esferas de aço inoxidável tendo um diâmetro de 20,0 mm. A mistura foi triturada, durante 2 horas, com uma
10 velocidade giratória de 440 rpm, a temperatura ambiente (23°C). 33,1 g de produto sólido foram obtidos tendo um teor de zinco de 2,96% em peso com relação ao peso total do produto sólido obtido.

 A quantidade de zinco foi determinada por Espectroscopia de plasma copulado por indução - emissão atômica (ICP-AES) operando como
15 discutido acima.

EXEMPLO 5

Preparação do ativador por co-moagem a seco

 28,0 g of Cloisite[®] Na⁺ (montmorillonita natural pertencendo a família esmectita da Southern Clay Products) e 1,77 g de cloreto de zinco
20 foram adicionados a um moinho de esferas centrífugo de 0,250 l (modelo S100 da Retsch), carregado com 7 esferas de aço inoxidável tendo um diâmetro de 20,0 mm. A mistura foi triturada, durante 2 horas, com um velocidade giratória de 440 rpm, a temperatura ambiente (23°C). 29,6 g de produto sólido foram obtidos tendo um teor de zinco de 2,90% em peso com
25 relação ao peso total do produto sólido obtido.

 A quantidade de zinco foi determinada por Espectroscopia de plasma copulado por indução - emissão atômica (ICP-AES) operando como discutido acima.

EXEMPLO 6

Preparação do ativador por co-moagem a seco

25,0 g de Dellite[®] HPS (montmorillonita natural pertencendo a família esmectita da Laviosa Chimica Mineraria S.p.A.) e 7,5 g de uma mistura de octanoato de zinco/sílica (75/25 peso/peso) foram adicionados a um moinho de esferas centrífugo de 0,250 l (modelo SI00 da Retsch), carregado com 7 esferas de aço inoxidável tendo um diâmetro de 20,0 mm. A mistura foi triturada, durante 2 horas, com uma velocidade giratória de 440 rpm, a temperatura ambiente (23°C). 32,3 g de produto sólido foram obtidos tendo um teor de zinco de 3,23% em peso com relação ao peso total do produto sólido obtido.

A quantidade de zinco foi determinada por Espectroscopia de plasma copulado por indução - emissão atômica (ICP-AES) operando como discutido acima.

EXEMPLO 7

Preparação do ativador por co-moagem a seco

25,0 g de Dellite[®] HPS (montmorillonita natural pertencendo a família esmectita de Laviosa Chimica Mineraria S.p.A.), 7,5 g de uma mistura de octanoato de zinco/sílica (75/25 peso/peso), e 1,02 g de sal de amônio de sebo de dimetila di-hidrogenado (da Akzo Nobel), foram adicionados a um moinho de esferas centrífugo de 0,250 l (modelo SI00 da Retsch), carregado com 7 esferas de aço inoxidável tendo um diâmetro de 20,0 mm. A mistura foi triturada, durante 2 horas, com um velocidade giratória de 440 rpm, a temperatura ambiente (23°C). 33,4 g de produto sólido foram obtidos tendo um teor de zinco de 3,13% em peso com relação ao peso total do produto sólido obtido.

A quantidade de zinco foi determinada por Espectroscopia de plasma copulado por indução - emissão atômica (ICP-AES) operando como discutido acima.

EXEMPLOS 8-13

Preparação das composições elastoméricas reticuláveis

As composições elastoméricas apresentadas na Tabela 1 foram

preparadas como se segue (as quantidades dos vários componentes são dadas em phr).

Todos os componentes, exceto enxofre e acelerador (TBBS), foram misturados juntos em um misturador interno (modelo Pomini PL 1.6) por cerca de 5 min (1ª Etapa). Assim que a temperatura alcançou $145 \pm 5^\circ\text{C}$, o material elastomérico foi descarregado. O enxofre, retardante (PVI) e acelerador (DCBS), foram então adicionados e a mistura foi realizada em um misturador de rolo aberto (2ª Etapa).

TABELA 1

EXEMPLO	8 (*)	9 (*)	10	11	12	13
1ª ETAPA						
S-SBR	137,5	137,5	137,5	137,5	137,5	137,5
N375	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0
Ácido esteárico	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Antioxidante	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Óleo aromático	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Óxido de zinco	3,0 (2,44)**	-	-	-	-	-
Ativador do Exemplo 1	-	2,5 (0,084)**	-	-	-	-
Ativador do Exemplo 2	-	-	2,5 (0,062)**	-	-	-
Ativador do Exemplo 3	-	-	-	2,5 (0,106)**	-	-
Ativador do Exemplo 4	-	-	-	-	2,5 (0,073)**	-
Ativador do Exemplo 5	-	-	-	-	-	2,5 (0,071)**
2ª ETAPA						
TBBS	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
PVI	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Enxofre	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75

(*): comparativo;

** : teor de zinco em phr.

S-SBR: copolímero de estireno/butadieno, obtido através da polimerização da solução, contendo 25% em peso de estireno, misturado com 27,3 phr de óleo (Buna® VSL 5025-1 - Lanxess);

N375: negro de fumo;

Antioxidante: fenil-p-fenilenodiamina;

TBBS (acelerador): benzotiazil-2-t-butil- sulfenamida (VulkacitTM 1 NZ/EGC - Lanxess);

Enxofre: enxofre solúvel.

As referidas composições elastoméricas reticuláveis foram submetidas a análise reométrica MDR usando um reômetro MDR Monsanto, os testes sendo realizados a 170°C durante 20 minutos com uma frequência de oscilação de 1.66 Hz (100 oscilações por minuto) e uma amplitude de oscilação de $\pm 0,5^\circ$. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 2.

As propriedades mecânicas estáticas de acordo com o padrão ISO 37:1994 foram medidas em amostras das composições elastoméricas mencionadas acima, e vulcanizadas a 170°C por 10 min. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 2.

A Tabela 2 também mostra as propriedades mecânicas dinâmicas, medidas usando um dispositivo dinâmico Instron no modo tração-compressão de acordo com os métodos seguintes. Um pedaço de teste da composição elastomérica reticulada (vulcanizada a 170°C por 10 min) tendo uma forma cilíndrica (comprimento = 25 mm; diâmetro = 14 mm), compressão- pré-carregado até 25% de deformação longitudinal com relação ao comprimento inicial, é mantido na temperatura pré-fixada (23°C ou 70°C) pela duração completa do teste, foi submetido a uma força sinusoidal dinâmica tendo uma amplitude de +3.5% com relação ao comprimento sob a pré-carga, com uma frequência de 1000 Hz. As propriedades mecânicas dinâmicas são expressas em termos de módulo elástico dinâmico (E') e valores Tan delta (fator de perda). O valor Tan delta é calculado como a relação entre módulo viscoso (E'') e módulo elástico (E').

TABLE 2

EXEMPLO	8 (*)	9 (*)	10	11	12	13
---------	-------	-------	----	----	----	----

ANÁLISE REOMÉTRICA MDR (10 min, 170° C)

TS1 (min)	2,78	2,51	2,69	2,69	2,71	2,46
TS2 (min)	3,74	3,39	3,55	3,50	3,65	3,24
T90 (min)	10,93	10,94	12,70	11,62	10,90	12,63

PROPRIEDADES MECÂNICAS ESTÁTICAS

Módulo 100% (CA1) (MPa)	1,70	1,44	1,57	1,55	1,73	1,60
Módulo 300% (CA1) (MPa)	8,37	6,55	7,80	7,65	8,61	7,83
CA3/CA1	4,92	4,55	4,97	4,94	4,98	4,89
Tensão de frenagem	16,67	15,80	17,00	16,50	16,30	16,25
Alongamento de frenagem (%)	557,10	540,80	574,00	550,30	530,00	552,90

PROPRIEDADES MECÂNICAS DINÂMICAS

E' (23° C)	7,487	7,250	7,045	7,013	7,476	7,247
E' (70° C)	3,947	3,510	3,817	3,783	3,862	3,875
Tan delta (23° C)	0,519	0,510	0,513	0,500	0,513	0,507
Tan delta (70° C)	0,219	0,240	0,225	0,227	0,232	0,227

(*): comparativo.

EXEMPLOS 14-16

Preparação das composições elastoméricas reticuláveis

As composições elastoméricas apresentadas na Tabela 3 foram preparadas como se segue (as quantidades de vários componentes são apresentadas em phr).

Todos os componentes, exceto enxofre e aceleradores (CBS e DPG), foram misturados juntos em um misturador interno (modelo Pomini PL 1.6) por cerca de 5 min (1ª Etapa). Assim que a temperatura alcançou $145 \pm 5^\circ\text{C}$, o material elastomérico foi descarregado. O enxofre e aceleradores (CBS e DPG), foram então adicionados e a mistura foi realizada em um misturador de rolo aberto (2ª Etapa).

TABLE 3

EXEMPLOS	14 (*)	15	16
1ª ETAPA			
S-SBR	90,0	90,0	90,0
BR	35,0	35,0	35,0
X50S®	11,2	11,2	11,2
Sílica	70,0	70,0	70,0
Ácido esteárico	2,0	2,0	2,0
Cera microcristalina	1,0	1,0	1,0
Óleo aromático	8,0	8,0	8,0
Antioxidante	2,0	2,0	2,0
Óxido de zinco	2,5 (2,0)**	-	-
Ativador do Exemplo 6	-	2,5 (0,080)**	-
Ativador do Exemplo 7	-	-	2,5 (0,078)**
2ª ETAPA			
CBS	2,0	2,0	2,0
DPG	2,4	2,4	2,4
Enxofre	1,2	1,2	1,2

(*): comparativo:

** : teor de zinco em phr.

S-SBR: copolímero de estireno/butadieno, obtido através da polimerização da solução, contendo 25% em peso de estireno, misturado com 27,3 phr de óleo (Buna® VSL 5025-1 -Lanxess);

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

X50S®: agente de copulação de silano compreendendo 50% em peso de negro de fumo e 50% em peso de tetrassulfeto de bis (3-trietoxisililpropil) (Degussa-Huls – as quantidades relatadas se referem a quantidade total de silano + negro de fumo);

Sílica: sílica precipitada (Zeosil® 1165 MP - Rhone- Poulenc);

Antioxidante: fenil-p-fenilenodiamina;

CBS (acelerador): N-ciclohexil-2-benzotiazil sulfenamida (Vulkacit[®] CZ - Bayer);
DPG (acelerador): difenilguanidina (Vulkacit[®] D Bayer);
Enxofre: enxofre solúvel.

As referidas composições elastoméricas reticuláveis foram submetidas a análise reométrica MDR usando um reômetro MDR Monsanto, os testes sendo realizados a 170°C durante 20 minutos com uma frequência de oscilação de 1,6 Hz (100 oscilações por minuto) e uma amplitude de oscilação de $\pm 0,5^\circ$. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.

As propriedades mecânicas estáticas de acordo com o padrão ISO 37:1994 foram medidas em amostras das composições elastoméricas mencionadas acima, vulcanizadas a 170°C por 10 min. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.

A Tabela 4 também mostra as propriedades mecânicas dinâmicas, medidas usando um dispositivo dinâmico Instron no modo tração-compressão de acordo com os métodos seguintes. Um pedaço de teste da composição elastomérica reticulada (vulcanizada a 170°C por 10 min) tendo uma forma cilíndrica (comprimento = 25 mm; diâmetro = 14 mm), compressão- pré-carregado até 25% de deformação longitudinal com relação ao comprimento inicial, é mantido a temperatura pré-fixada (23°C ou 70°C) pela duração completa do teste, foi submetido a uma força sinusoidal dinâmica tendo uma amplitude de +3.5% com relação ao comprimento sob a pré-carga, com uma frequência de 1000 Hz. As propriedades mecânicas dinâmicas são expressas em termos de módulo elástico dinâmico (E') e valores Tan delta (fator de perda). O valor Tan delta é calculado como a relação entre módulo viscoso (E'') e módulo elástico (E').

A Tabela 4 também mostra o desgaste DIN: os dados (expressos em mm³) correspondem a quantidade de composição elastomérica removida operando sob as condições padrão apresentadas no padrão DIN 53516.

TABLE 4

EXEMPLO	13 (*)	14	15
ANÁLISE REOMÉTRICA MDR (10 min, 170° C)			
TS1 (min)	1,20	0,95	0,95
TS2 (min)	1,77	1,21	1,20
T90 (min)	5,32	5,51	5,74
PROPRIEDADES MECÂNICAS ESTÁTICAS			
Módulo 100% (CA1) (MPa)	2,01	2,11	2,19
Módulo 300% (CA1) (MPa)	8,73	8,97	9,41
CA3/CA1	4,34	4,24	4,29
Tensão de frenagem	14,31	16,24	14,80
Alongamento de frenagem (%)	455,12	490,33	445,86
PROPRIEDADES MECÂNICAS DINÂMICAS			
E'(23° C)	7,762	8,732	8,477
E'(70° C)	5,800	6,072	5,908
Tan delta (23° C)	0,257	0,267	0,266
Tan delta (70° C)	0,138	0,142	0,145
Desgaste (mm ³)	85,1	77,2	74,6

5

(*): comparativo.

REIVINDICAÇÕES

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

(a) pelo menos um polímero elastomérico de dieno;

(b) pelo menos um ativador obtido por co-moagem a seco de uma mistura compreendendo:

- pelo menos um sal, ou um óxido, ou um hidróxido de um metal pertencendo a grupos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, ou 16 da Tabela Periódica dos Elementos; e

- pelo menos um material em camadas, o referido material em camadas tendo uma espessura de camada individual de 0,01 nm a 30 nm;

(c) pelo menos um acelerador de vulcanização;

(d) enxofre ou derivados do mesmo.

2. Pneu de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o referido pelo menos um ativador (b) é obtido por co-moagem a seco de uma mistura compreendendo:

- pelo menos um sal, ou um óxido, ou um hidróxido de um metal pertencendo a grupos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, ou 16 da Tabela Periódica dos Elementos,

- pelo menos um material em camadas, o referido material em camadas tendo uma espessura de camada individual de 0,01 nm a 30 nm; e

- pelo menos um sal de alquil amônio ou alquil fosfônio.

3. Pneu de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o referido pelo menos um ativador (b) é obtido por co-moagem a seco de uma mistura compreendendo:

- pelo menos um sal, ou um óxido, ou um hidróxido de um metal pertencendo a grupos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, ou 16

da Tabela Periódica dos Elementos;

- pelo menos um material em camadas modificado com pelo menos um sal de alquil amônio ou alquil fosfônio, o referido material em camadas tendo uma espessura de camada individual de 0,01 nm a 30 nm.

5 4. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o referido pelo menos um material em camadas tem uma espessura de camada individual de 0,05 nm a 15 nm.

10 5. Pneu de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o referido pelo menos um material em camadas tem uma espessura de camada individual de 0,1 nm a 2 nm.

6. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes caracterizado pelo fato de que a referida composição elastomérica reticulável é substancialmente isenta de compostos de metal pesado.

15 7. Pneu de acordo com a reivindicação 6 caracterizado pelo fato de que os referidos compostos de metal pesado são compostos de zinco.

8. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o referido metal pertencendo a grupos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, ou 16 da Tabela Periódica dos Elementos é selecionado dentre:

20 - metais alcalino-terrosos tal como cálcio, magnésio, ou misturas dos mesmos;

- metais de transição tal como zinco, cobalto, níquel, ferro, molibdênio, manganês, cromo, cério, ou misturas dos mesmos;

25 - metais de grupo principal tal como estanho, antimônio, ou misturas dos mesmos;

- ou misturas dos mesmos.

9. Pneu de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o referido metal é zinco.

10. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações

precedentes, caracterizado pelo fato de que o referido polímero elastomérico de dieno (a) tem uma temperatura de transição vítrea (T_g) abaixo de 20°C.

11. Pneu de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o referido polímero elastomérico de dieno (a) é selecionado dentre: cis-1,4-poliisopreno natural ou sintético, 3,4-poliisopreno, polibutadieno, copolímeros de isopreno/isobuteno opcionalmente halogenados, copolímeros de 1,3- butadieno/acrilonitrila, copolímeros de estireno/1,3 - butadieno, copolímeros de estireno/isopreno/1,3-butadieno, copolímeros de estireno/1,3-butadieno/acrilonitrila, ou misturas dos mesmos.

12. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a referida composição elastomérica reticulável compreende (a') pelo menos um polímero elastomérico de uma ou mais monoolefinas com um comonômero olefínico ou derivados do mesmo.

13. Pneu de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o referido polímero elastomérico (a') é selecionado dentre: copolímeros de etileno/propileno (EPR) ou copolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM); poliisobuteno; borrachas de butila; borrachas de halobutila, em particular borrachas de clorobutila ou bromobutila; ou misturas dos mesmos.

14. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o referido sal de um metal pertencendo aos grupos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 ou 16 da Tabela Periódica dos Elementos, é selecionado dentre sais de metal orgânicos ou inorgânicos, ou misturas dos mesmos.

15. Pneu de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que os referidos sais de metal orgânicos são selecionados dentre: octanoato de zinco, estearato de zinco, naftenato de zinco, naftenato de cobalto, naftenato de níquel, octanoato de níquel, octanoato de cério,

octanoato de molibdênio, propionato de cobalto, propionato de níquel, octanoato de ferro, estearato de níquel, estearato de magnésio, acetato de magnésio, acetilacetato de magnésio, estearato de cálcio, laurato de cálcio, estearoil-lactato de cálcio, ou misturas dos mesmos.

5 16. Pneu de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que o referido sal de metal orgânico é octanoato de zinco.

10 17. Pneu de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que os referidos sais de metal inorgânicos são selecionados dentre cloreto de zinco, carbonato de cobalto, carbonato de zinco, hidrato de hidróxido, carbonato de ferro, carbonato de chumbo, metil carbonato de magnésio, etil carbonato de magnésio, isopropil carbonato de magnésio, sulfato de ferro, ou misturas dos mesmos.

15 18. Pneu de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que o referido sal de metal inorgânico é cloreto de zinco.

20 19. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o referido óxido de um metal pertencendo a grupos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, ou 16 da Tabela Periódica dos Elementos é selecionado dentre: óxido de cálcio, óxido de magnésio, óxido de zinco, óxido de cobalto, óxido de cério, óxido de molibdênio, óxido de manganês, óxido de ferro, ou misturas dos mesmos.

25 20. Pneu de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que o referido óxido é óxido de zinco.

30 21. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o referido hidróxido de um metal pertencendo a grupos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, ou 16 da Tabela Periódica dos Elementos é selecionado dentre: hidróxido de zinco, hidróxido de cobalto, hidróxido de magnésio, hidróxido de cálcio, ou misturas dos mesmos.

35 22. Pneu de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo

fato de que o referido hidróxido é hidróxido de zinco.

23. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o referido material em camadas é selecionado dentre: filossilicatos tal como, esmectitas, tal como, montmorillonita, bentonita, nontronita, beidelita, volkonscoita, hectorita, saponita, sauconita; vermiculita; haloisita; sericita, óxidos de aluminato, hidrotalcita; ou misturas dos mesmos.

24. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o referido ativador (b) está presente na composição elastomérica reticulável em uma quantidade de 1 phr a 8 phr.

25. Pneu de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de que o referido ativador (b) está presente na composição elastomérica reticulável em uma quantidade preferivelmente de 1,5 phr a 5 phr.

26. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o referido ativador (b) está presente na composição elastomérica reticulável em uma quantidade de modo que a quantidade de metal presente na referida composição elastomérica reticulável é de 0,01 phr a 1,0 phr.

27. Pneu de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de que o referido ativador (b) está presente na composição elastomérica reticulável em uma quantidade de modo que a quantidade de metal presente na referida composição elastomérica reticulável é de 0,02 phr a 0,5 phr.

28. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o referido acelerador de vulcanização (c) é selecionado dentre:

- tiazóis tais como 2-mercaptobenzotiazol (MBT), o sal de zinco de 2-mercaptobenzotiazol (ZMBT), dissulfeto de 2-mercaptobenzotiazol (MBTS), 2,4- dinitrofenilmercaptobenzotiazol, ou

misturas dos mesmos;

- sulfenamidas tais como N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida (CBS), N-oxidietileno-2-benzotiazilsulfenamida (OBS), N-t-butil-2-benzotiazilsulfenamida (TBBS), N,N- diciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida (DCBS), ou misturas dos mesmos;

- guanidinas tais como difenilguanidina (DPG), di-otolilguanidina (DOTG), o-tolilbiguanida (OTBG), ou misturas dos mesmos;

- tiurams tais como monossulfetos de tiuram [tal como monossulfeto de tetrametiltiuram (TMTM)], dissulfetos de tiuram [tal como dissulfeto de tetrametiltiuram (TMT ou TMTD), dissulfeto de tetraetiltiuram (TETD), dissulfeto de tetrabutiltiuram (TBTD ou TBTS), dissulfeto de dimetildifeniltiuram (MPTD), dissulfeto de dietildifeniltiuram (EPTD)], tetrassulfetos de tiuram (tal como tetrassulfeto de pentametenotiuuram), hexassulfetos de tiuram (tal como, hexassulfeto de pentametenotiuuram), ou misturas dos mesmos;

- ditiocarbamatos tais como N-dimetilditio- carbamato de zinco (ZDMC), N-dietilditiocarbamato de zinco (ZDEC), N-dibutilditiocarbamato de zinco (ZDBC), N-etilfenilditiocarbamato de zinco (ZEPC), N- pentametenoditiocarbamato de zinco (ZCMC), N-dibenzilditiocarbamato de zinco (ZBEC), N- dietilditiocarbamato de telúrio (Te DEC ou TDEC), N-dietilditiocarbamato de selênio (Se DEC), N-dietilditiocarbamato de cádmio (Cd DEC), N- dietilditiocarbamato de cobre (Cu DEC), N- dietilditiocarbamato de chumbo (LDMC), N-diamilditiocarbamato de chumbo (LDAC), N- dimetilditiocarbamato de bismuto (Bi DMC), N- pentametenoditiocarbamato de piperidina (PPC), ou misturas dos mesmos;

- bases de Schiff e outros aceleradores amino tal como produtos de condensação entre acroleínas homólogas com bases aromáticas, produtos de condensação de butiraldeídoanilina (BAA),

tricrotonilidenotetramina (TLT), ciclohexiletilamina (CEA), polietilenopoliamina (PEP), hexametilenotetramina (HEXA), ou misturas dos mesmos;

- xantatos tais como, por exemplo, isopropil xantato de zinco (ZIX), butil xantato de zinco (ZBX), isopropil xantato de sódio (NaIX), dissulfetodibutil xantato (DBX), ou misturas dos mesmos;

ou misturas dos mesmos.

29. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o referido acelerador de vulcanização (c) está presente na composição elastomérica reticulável em uma quantidade de 0,5 phr a 5 phr.

30. Pneu de acordo com a reivindicação 29, caracterizado pelo fato de que o referido acelerador de vulcanização (c) está presente na composição elastomérica reticulável em uma quantidade de 1 phr a 3 phr.

31. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o referido enxofre ou derivados dos mesmos (d) é selecionado dentre:

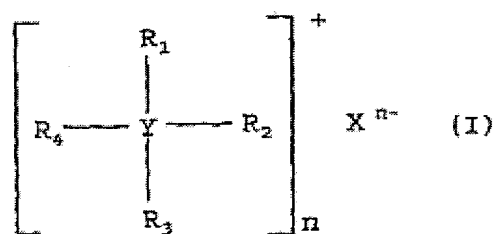
- enxofre solúvel (enxofre cristalino);
- enxofre insolúvel (enxofre polimérico);
- enxofre disperso em óleo;
- doadores de enxofre tais como dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD), dissulfeto de tetrabenziltiuram (TBzTD), dissulfeto de tetraetiltiuram (TETD), dissulfeto de tetrabutiltiuram (TBDT), dissulfeto de dimetildifeniltiuram (MPTD), tetrassulfeto ou hexassulfeto de pentametilenotiuram (DPTT), dissulfeto de morfolinobenzotiazol (MBSS), N-oxidietilenoditiocarbamil-N'-oxidietilenosulfenamida (OTOS), ditiodimorfolina (DTM ou DTDM), dissulfeto de caprolactama (CLD); ou misturas dos mesmos;

- ou misturas dos mesmos.

32. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o referido enxofre ou derivados do mesmo (c) está presente na composição elastomérica reticulável em uma quantidade de 0,5 phr a 5 phr.

33. Pneu de acordo com a reivindicação 32, caracterizado pelo fato de que o referido enxofre ou derivados do mesmo (c) está presente na composição elastomérica reticulável em uma quantidade de 1 phr a 3 phr.

34. Pneu de acordo com a reivindicação 2 ou 3, caracterizado pelo fato de que o referido pelo menos um sal de alquil amônio ou alquil fosfônio é selecionado dentre sais de fosfônio ou amônio quaternário tendo fórmula geral (I):



em que:

Y representa N ou P;

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

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

- n representa 1, 2 ou 3.

35. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações

precedentes, caracterizado pelo fato de que o referido pelo menos um ativador (b) é obtido por co-moagem a seco de uma mistura compreendendo:

- de 1% em peso a 65% em peso de pelo menos um sal, ou um óxido, ou um hidróxido de um metal pertencendo a grupos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, ou 16 da Tabela Periódica dos Elementos;

- de 35% em peso a 99% em peso de pelo menos um material em camadas, o referido material em camadas tendo uma espessura de camada individual de 0,01 nm a 30 nm, o referido material em camadas sendo opcionalmente modificado com pelo menos um sal de alquil amônio ou alquil fosfônio;

- de 0% em peso a 50% em peso de pelo menos um sal de alquil amônio ou alquil fosfônio;

a referida % em peso sendo expressa com relação ao peso total do ativador obtido (b).

36. Pneu de acordo com a reivindicação 35, caracterizado pelo fato de que a referida co-moagem é realizada a uma temperatura de -100°C a 60°C, durante um tempo de 20 min a 7 horas.

37. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o referido ativador (b) contém uma quantidade de metal de 0,5% em peso a 20% em peso com relação ao peso total do ativador (b).

38. Pneu de acordo com a reivindicação 37, caracterizado pelo fato de que o referido ativador (b) contém uma quantidade de metal de 2% em peso a 15% em peso, com relação ao peso total do ativador (b).

39. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que pelo menos uma carga de reforço está presente na referida composição elastomérica reticulável em uma quantidade de 0 phr a 120 phr.

40. Pneu de acordo com a reivindicação 39, caracterizado pelo

fato de que a referida pelo menos uma carga de reforço é selecionada dentre negro de fumo, sílica, alumina, aluminossilicatos, carbonato de cálcio, caulim, ou misturas dos mesmos.

41. Pneu de acordo com a reivindicação 40, caracterizado pelo fato de que a referida pelo menos uma carga de reforço é sílica e a referida composição elastomérica reticulável ainda compreende pelo menos um agente de copulação capaz de ter a seguinte fórmula estrutural (II):



em que os grupos R, que podem ser iguais ou diferentes um do outro, são selecionados dentre: grupos alquila, alcóxi ou arilóxi ou de átomos de halogênio, com a condição de que pelo menos um dos grupos R seja um grupo alcóxi ou arilóxi; n é um número inteiro de 1 a 6, extremos incluídos; X é um grupo selecionado dentre: nitroso, mercapto, amino, epóxido, vinila, imida, cloro, - (S)_{1n}C_nH_{2n}-Si- (R₅)₃, ou -S-COR₅, em que m e n são números inteiros de 1 a 6, extremos incluídos e os grupos R₅ são definidos como acima.

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

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

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

- uma banda de rodagem radialmente superposta sobre a referida estrutura de cinta;

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

em que referido elemento estrutural é a banda de rodagem.

43. Banda de rodagem de pneu, caracterizada pelo fato de incluir uma composição elastomérica reticulável compreendendo:

(a) pelo menos um polímero elastomérico de dieno;

(b) pelo menos um ativador obtido por co-moagem a seco de

5 uma mistura compreendendo:

- pelo menos um sal, ou um óxido, ou um hidróxido de um metal pertencendo a grupos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, ou 16 da Tabela Periódica dos Elementos; e

10 - pelo menos um material em camadas, o referido material em camadas tendo uma espessura de camada individual de 0,01 nm a 30 nm;

(c) pelo menos um acelerador de vulcanização;

(d) enxofre ou derivados do mesmo.

44. Banda de rodagem de pneu de acordo com a reivindicação 43, caracterizada pelo fato de que o referido pelo menos um polímero elastomérico de dieno (a) é definido de acordo com a reivindicação 10 ou 11.

45. Banda de rodagem de pneu de acordo com a reivindicação 43 ou 44, caracterizada pelo fato de que o referido pelo menos um ativador (b) é definido de acordo com qualquer uma das reivindicações de 14 a 27.

20 46. Banda de rodagem de pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações de 43 a 45, caracterizada pelo fato de que o referido pelo menos um acelerador de vulcanização (c) é definido de acordo com qualquer uma das reivindicações de 28 a 30.

25 47. Banda de rodagem de pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações de 43 a 46, caracterizada pelo fato de que o referido enxofre ou derivados do mesmo (d) é definido de acordo com qualquer uma das reivindicações de 31 a 33.

48. Composição elastomérica reticulável, caracterizada pelo fato de que compreende:

(a) pelo menos um polímero elastomérico de dieno;

(b) pelo menos um ativador obtido por co-moagem a seco de uma mistura compreendendo:

- pelo menos um sal, ou um óxido, ou um hidróxido de um metal pertencendo aos grupos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, ou 16 da Tabela Periódica dos Elementos;

- pelo menos um material em camadas, o referido material em camadas tendo uma espessura de camada individual de 0,01 nm a 30 nm;

(c) pelo menos um acelerador de vulcanização;

(d) enxofre ou derivados do mesmo.

49. Composição elastomérica reticulável de acordo com a reivindicação 48, caracterizada pelo fato de que o referido pelo menos um polímero elastomérico de dieno (a) é definido de acordo com a reivindicação 10 ou 11.

50. Composição elastomérica reticulável de acordo com a reivindicação 48, caracterizada pelo fato de que o referido pelo menos um ativador (b) é definido de acordo com qualquer uma das reivindicações de 14 a 27.

51. Composição elastomérica reticulável de acordo com qualquer uma das reivindicações de 48 a 50, caracterizada pelo fato de que o referido pelo menos um acelerador de vulcanização (c) é definido de acordo com qualquer uma das reivindicações de 28 a 30.

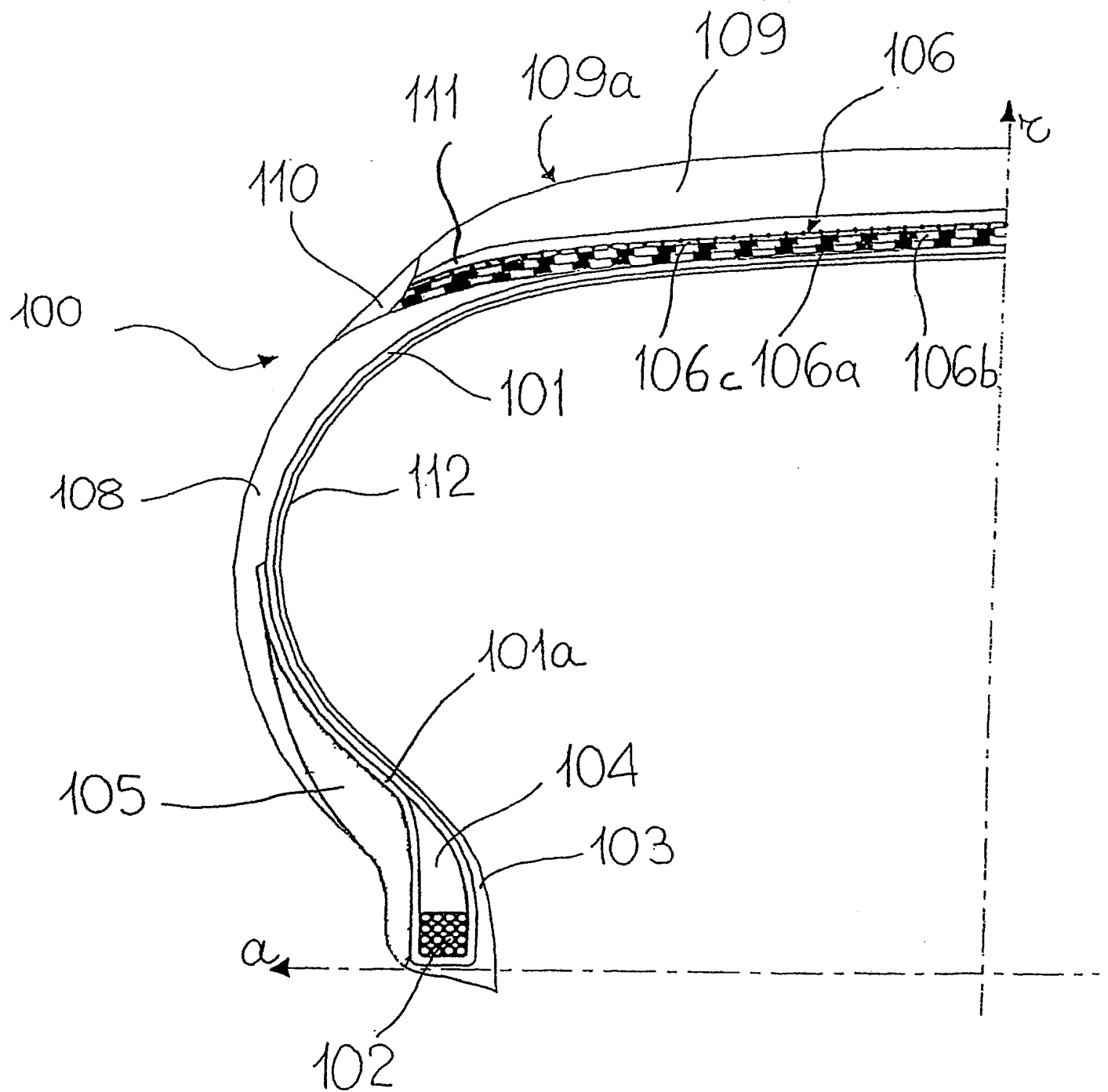
52. Composição elastomérica reticulável de acordo com qualquer uma das reivindicações de 48 a 51, caracterizada pelo fato de que o referido enxofre ou derivados do mesmo (d) é definido de acordo com qualquer uma das reivindicações de 31 a 33.

53. Produto fabricado elastomérico reticulado, caracterizado pelo fato de ser obtido através da reticulação da composição elastomérica reticulável definida de acordo com qualquer uma das reivindicações de 48 a 52.

54. Ativador obtido por co-moagem a seco de uma mistura, caracterizado pelo fato de que compreende:

- pelo menos um sal, ou um óxido, ou um hidróxido de um metal pertencendo a grupos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, ou 16 da Tabela Periódica dos Elementos; e

- pelo menos um material em camadas, o referido material em camadas tendo uma espessura de camada individual de 0,01 nm a 30 nm.



RESUMO

“PNEU, BANDA DE RODAGEM DE PNEU, COMPOSIÇÃO ELASTOMÉRICA RETICULÁVEL, PRODUTO FABRICADO ELASTOMÉRICO RETICULADO, E, ATIVADOR OBTIDO POR CO-MOAGEM A SECO DE UMA MISTURA”

Pneu compreendendo pelo menos um elemento estrutural incluindo um material elastomérico reticulável obtido através da reticulação de uma composição elastomérica reticulável compreendendo: (a) pelo menos um polímero elastomérico de dieno; (b) pelo menos um ativador obtido por co-moagem a seco uma mistura compreendendo: - pelo menos um sal, ou um óxido, ou um hidróxido de metal pertencendo a grupos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, ou 16 da Tabela Periódica de Elementos; e pelo menos um material em camada, o referido material em camada tendo uma espessura de camada individual de 0,01 nm a 30 nm, preferivelmente de 0,05 nm a 15 nm, mais preferivelmente de 0,1 nm a 2 nm; (c) pelo menos um acelerador de vulcanização; (d) enxofre ou derivados do mesmo.