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

(21) **PI 0621708-7 A2**

BRPI0621708A2

(22) Data de Depósito: 31/05/2006
(43) Data da Publicação: 18/09/2012
(RPI 2176)

(51) Int.Cl.:
C09D 127/06
C09D 129/12
C09D 175/04
C09D 181/04
B60C 13/00

(54) Título: PNEU, KIT PARA TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE DE ARTIGOS ELASTOMÉRICOS RETICULADOS, ARTIGO MANUFATURADO RETICULADO, E, MÉTODO PARA APLICAR UMA COMPOSIÇÃO RETICULÁVEL

(73) Titular(es): Pirelli Tyre S.P.A.

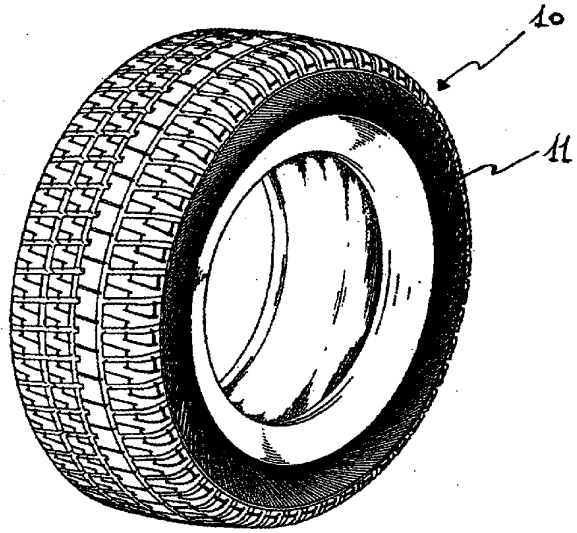
(72) Inventor(es): Fabio Negroni

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

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006005177 de 31/05/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/137608de 06/12/2007

(57) Resumo: PNEU, KIT PARA TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE DE ARTIGOS ELASTOMÉRICOS RETICULADOS, ARTIGOS MANUFATURADO RETICULADO, E, MÉTODO PARA APLICAR UMA COMPOSIÇÃO RETICULÁVEL. Pneu compreendendo pelo menos um elemento estrutural externo, em que o dito pelo menos um elemento estrutural externo é pelo menos parcialmente revestido por pelo menos uma camada de revestimento incluindo uma composição reticulada obtida reagindo-se: (a) pelo menos um polímero de polissulfeto; (b) pelo menos um polímero termoplástico tendo pelo menos um grupo hidroxila; com (c) pelo menos um poliisocianato. Preferivelmente, o dito pelo menos um elemento estrutural é pelo menos uma dos costados do pneu.



"PNEU, KIT PARA TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE DE ARTIGOS ELASTOMÉRICOS RETICULADOS, ARTIGO MANUFATURADO RETICULADO, E, MÉTODO PARA APLICAR UMA COMPOSIÇÃO RETICULÁVEL"

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

Mais em particular, a presente invenção diz respeito a um pneu compreendendo pelo menos um elemento estrutural externo, o dito pelo menos um elemento estrutural externo sendo pelo menos parcialmente revestido por pelo menos uma camada de revestimento incluindo uma composição reticulada de modo a modificar sua aparência superficial, em particular de modo a obter um elemento estrutural externo tendo uma superfície colorida e/ou uma brilhante.

Composições intencionada a revestir a superfície externa dos pneus, em particular composições coloridas, já são conhecidas na técnica.

Por exemplo, Patente dos Estados Unidos US 3.648.748 diz respeito a um pneu compreendendo um pneu de borracha vulcanizada tendo aderido a isto um material laminado de um poliuretano vulcanizado compreendendo uma mistura de reação vulcanizada preparada reagindo-se um poliisocianato orgânico com um hidrogênio reativo contendo material polimérico tendo um peso molecular de cerca de 700 a cerca de 5000 e uma funcionalidade de hidroxila maior do que 2,0 até cerca de 3,0 selecionada a partir de polímeros terminados em hidroxila do grupo que consiste de polímero e copolímeros de hidrocarbonetos de 1,3-dieno tendo 4 a 6 átomos de carbono, copolímeros de hidrocarbonetos de 1,3-dieno tendo 4 a 6 átomos de carbono com estireno, acrilonitrila, acrilato de etila e hidrocarbonetos de 1,3-dieno substituídos por cloro tendo 4 a 6 átomos de carbono. O pneu é preparado pelo método que compreende (A) limpar uma porção da superfície de um pneu de borracha vulcanizada a ser revestido com um solvente, (B)

revestir a dita superfície com a mistura de reação de poliuretano líquido e (C) vulcanizar a dita mistura de reação para formar uma estrutura compósita. O material laminado acima mencionado é o dito a ser formado no pneu de borracha vulcanizada sem previamente tratar quimicamente a borracha e fornecer uma superfície decorativa, protetora ou de identificação para o pneu.

Pedido de Patente Internacional WO 98/14338 diz respeito a um método de imprimir marcações em artigos de borracha, mais particularmente pneus, a marcação sendo aplicada por meio de tinta e a artigo de borracha compreendendo nenhuma cera ou aditivos estabilizadores na porção de marcação, caracterizado pela marcação sendo impressa (por exemplo, por um método de impressão por tampão) e pela tinta compreendendo um agente de ligação que é adaptado à mistura de borracha da porção de marcação. Preferivelmente, a dita tinta é uma tinta de componente duplo à base de solvente compreendendo de 20 % a 35 % de pigmentos de coloração e/ou de 2 % a 5 % de veículo e/ou de 40 % a 60 % de solvente e/ou de 15 % a 20 % de agente de ligação do dito agente de ligação compreendendo resina de poliuretano e pré-polímero de poliuretano. Preferivelmente, a tinta é vulcanizada com isocianatos alifáticos ou aromáticos. O método acima mencionado é o dito para fornecer durabilidade boa da marcação no artigo de borracha. Além disso, eliminando-se cera ou aditivos estabilizadores, não existe nenhum risco do pneu ou marcação na porção de marcação tornar-se descolorida.

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

(1) um poliuretano em proporção majoritária; e

(2) frascos de alumínio em uma quantidade de entre 20 e 150 partes de frascos por cem partes de poliuretano seco (phr);

em que o poliuretano é produzido a partir de um poliol selecionado a partir do grupo que consiste de poliéteres alifáticos, poliésteres alifáticos, poliéteres tendo uma cadeia principal que é semi-aromática e poliésteres tendo uma cadeia principal que é semi-aromática; e a ligação entre o elastômero e revestimento colorido resulta de interação do poliuretano e funções polares no elastômero. De fato, a dita composição é sulcada no pneu vulcanizado depois do tratamento da superfície do pneu para fornecer funções polares reativas. O revestimento colorido acima mencionado é o dito para inibir a degradação devido a oxidação e ozônio e limita muito a migração dos antioxidantes em direção à superfície do pneu, permitindo que a composição de borracha conserve sua cor. Além disso, o revestimento impede a migração das ceras em direção à superfície por um efeito de barreira, desse modo evitando eflorescência e conservando sua aparência superficial.

O Pedido de Patente dos Estados Unidos 2004/0055680 diz respeito a um pneu tendo uma superfície de borracha externa com base pelo menos em parte em elastômeros de dieno essencialmente insaturados, a dita superfície de borracha externa revestida com um revestimento colorido ligado a esta, o dito revestimento colorido tendo pelo menos uma camada em contato com ar e incluindo uma composição compreendendo:

(1) um poliuretano em proporção majoritária; e

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

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

funções polares no elastômero. De fato, a dita composição é sulcada no pneu vulcanizado depois do tratamento da superfície do pneu para fornecer funções polares reativas. O revestimento colorido acima mencionado é o dito para inibir a degradação devido a oxidação e ozônio e limita muito a migração dos antioxidantes em direção à superfície do pneu, permitindo que a composição de borracha conserve sua cor. Além disso, o revestimento impede a migração das ceras em direção à superfície por um efeito de barreira, desse modo evitando eflorescência e conservando sua aparência superficial.

De acordo com o Requerente, as composições descritas acima podem mostrar algumas desvantagens.

Por exemplo, o Requerente observou que a aplicação de misturas de reação de poliuretano líquido (isto é, uma mistura de reação líquida compreendendo um poliisocianato orgânico e um material polimérico contendo átomos de hidrogênio reativo) à superfície dos pneus vulcanizados que serão revestidos, pode causar a liberação de dióxido de carbono que pode levar à formação de defeitos na superfície revestida com uma aparência pobre conseqüente do mesmo. Na outra extremidade, o Requerente observou que o uso de composições compreendendo poliuretanos pode mostrar problemas de descoloração devido à migração da superfície de antioxidantes, antiozonantes e ceras usualmente presentes nas composições elastoméricas, em particular naquela usada na fabricação de pneus. Além disso, dificuldades foram encontradas em obter uma boa adesão entre composições compreendendo poliuretanos e a superfície dos pneus vulcanizados a ser revestida.

O Requerente tem encarado o problema de fornecer uma composição que pode ser aplicada na superfície de pneus vulcanizados que superam todas as desvantagens divulgadas acima.

O Requerente agora verificou que é possível superar as desvantagens divulgadas acima aplicando-se na superfície de pneus vulcanizados uma composição reticulável obtida misturando-se um primeiro

componente compreendendo pelo menos um polímero de polissulfeto e pelo menos um polímero termoplástico tendo pelo menos um grupo hidroxila, com um segundo componente compreendendo pelo menos um poliisocianato. A dita composição reticulável permite formar uma camada de revestimento que é flexível e adere fortemente à superfície dos pneus vulcanizados mesmo sem previamente tratar quimicamente a dita superfície. Além disso, o comportamento elástico da dita camada de revestimento torna possível resistir todas as deformações experimentadas pelo pneus durante o uso. Além disso, a dita camada de revestimento pode fornecer à dita superfície uma aparência não descolorida (isto é, a dita superfície não mostra problemas de descoloração). Além disso, a dita camada de revestimento pode permitir obter uma superfície colorida. Além disso, a dita camada de revestimento também pode fornecer à dita superfície uma aparência brilhante. Além disso, a formação de defeitos durante a aplicação da dita composição reticulável na dita superfície é evitada. Além disso, a dita camada de revestimento também pode ser capaz de proteger a dita superfície contra a ação do ozônio.

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

(a) pelo menos um polímero de polissulfeto;

(b) pelo menos um polímero termoplástico tendo pelo menos um grupo hidroxila; com

(c) pelo menos um poliisocianato.

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

- uma estrutura de carcaça de uma forma substancialmente circular, tendo bordas laterais opostas associadas com estruturas do talão do

lado direito e do lado esquerdo respectivas, as ditas estruturas do talão compreendendo pelo menos um núcleo do talão e pelo menos uma carga do talão;

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

- uma banda de rodagem radialmente sobreposta na dita estrutura de cinta;

- um par de costados aplicadas lateralmente em lados opostos com respeito à dita estrutura de carcaça;

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

De acordo com um outro aspecto, a presente invenção diz respeito a um kit para tratamento de superfície de artigos elastoméricos reticulados compreendendo:

- um primeiro componente compreendendo (a) pelo menos um polímero de polissulfeto e (b) pelo menos um polímero termoplástico tendo pelo menos um grupo hidroxila;

- um segundo componente compreendendo (c) pelo menos um poliisocianato.

De acordo com um outro aspecto, a presente invenção diz respeito a um artigo manufaturado reticulado compreendendo uma composição elastomérica reticulada, o dito artigo manufaturado reticulado sendo pelo menos parcialmente revestido por pelo menos uma camada de revestimento incluindo uma composição reticulada obtida reagindo-se:

(a) pelo menos um polímero de polissulfeto;

(b) pelo menos um polímero termoplástico tendo pelo menos um grupo hidroxila; com

(c) pelo menos um poliisocianato.

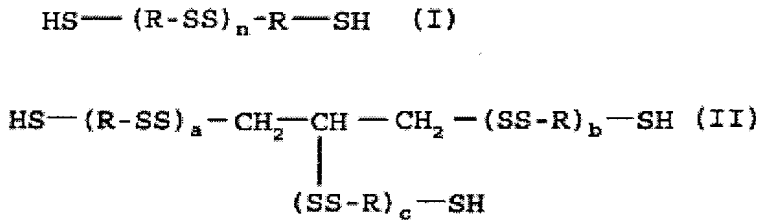
De acordo com uma forma de realização preferida, a dita

composição reticulada pode compreender ainda pelo menos um agente de coloração (d).

Para o propósito da presente descrição e das reivindicações que seguem, exceto onde de outro modo indicado, todos os números expressando somas, quantidades, porcentagens, e assim por diante, devem ser entendidos como sendo modificados em todos os exemplos pelo termo "cerca de". Também, todas faixas incluem qualquer combinação dos pontos máximo e mínimo divulgados e incluem quaisquer faixas intermediárias nesta, que pode ou não pode ser especificamente numerada aqui.

De acordo com uma forma de realização preferida, o dito pelo menos um polímero de polissulfeto (a) pode ser selecionado, por exemplo, a partir de polímeros de polissulfeto líquidos tendo um peso molecular médio (numérico-ponderado) de 500 g/mol a 10.000 g/mol, preferivelmente de 800 g/mol a 8.000 g/mol. O dito peso molecular médio (numérico-ponderado), pode ser determinado por técnicas conhecidas no ramo tais como, por exemplo, por cromatografia de permeação de gel (GPC).

De acordo com uma outra forma de realização preferida, o dito pelo menos um polímero de polissulfeto (a) pode ser selecionado, por exemplo, a partir de compostos tendo as fórmulas gerais seguintes (I) ou (II):



em que:

- R é um grupo alquilenóxi, preferivelmente um grupo $-(CH_2)_2-O-CH_2-O-(CH_2)_2$;

- n é um número inteiro de 4 a 60, preferivelmente de 5 a 40, extremos incluídos;

- a, b, e c são números inteiros, iguais ou diferentes entre si, a

+ b + c sendo compreendido de 4 a 60, preferivelmente de 5 a 40, extremos incluídos;

ou misturas destes.

Exemplos de polímeros de polissulfeto (a) que podem ser usados de acordo com a presente invenção e estão comercialmente disponíveis são os produtos Thioplast® da Akzo Nobel, ou Thiokol® LP da Toray Thiokol KK.

De acordo com uma forma de realização preferida, o dito pelo menos um polímero de polissulfeto (a) está presente na composição reticulada em uma quantidade de 5 % em peso a 80 % em peso, preferivelmente de 20 % em peso a 70 % em peso, com respeito ao peso total da composição reticulada seca.

De acordo com uma forma de realização preferida, o dito pelo menos um polímero termoplástico tendo pelo menos um grupo hidroxila (b) contém grupos hidroxila em sua molécula em uma quantidade não mais baixa do que 1 % em peso, preferivelmente de 1,5 % em peso a 20 % em peso, com respeito ao peso total do polímero termoplástico (b).

Os ditos grupos hidroxila podem ser ligados à cadeia principal do polímero termoplástico e/ou a sua cadeia lateral.

De acordo com uma outra forma de realização preferida, o dito pelo menos um polímero termoplástico tendo pelo menos um grupo hidroxila (b) tem uma temperatura de transição vítrea mais alta do que ou igual a 20° C, preferivelmente de 30° C a 150° C, mais preferivelmente de 45° C a 100° C.

De acordo com uma outra forma de realização preferida, o dito polímero termoplástico tendo pelo menos um grupo hidroxila (b) é selecionado a partir de:

(b1) copolímeros de cloreto de vinila;

(b2) policetonas hidrogenadas;

ou misturas destes.

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

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

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

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

Os ditos copolímeros de cloreto de vinila (b_1) podem ainda conter grupos carboxílico e/ou epóxi funcionais em sua molécula.

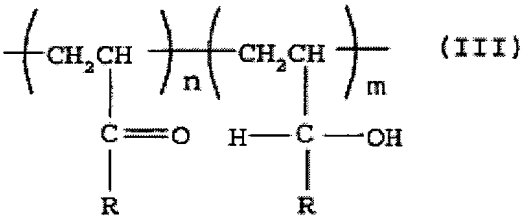
Alternativamente, os ditos copolímeros de cloreto de vinila (b_1) compreendem terpolímeros de cloreto de vinila, um outro composto de vinila tal como acetato de vinila, e um ácido carboxílico ou policarboxílico insaturado ou éster. Alguns exemplos de terpolímeros úteis incluem terpolímeros de cloreto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

Os ditos copolímeros de cloreto de vinila (b_1) podem ser obtidos comercialmente ou podem ser sintetizados por um radical livre

introduzido na polimerização de cloreto de vinila, pelo menos um outro comonômero de vinila e, opcionalmente, pelo menos um ácido carboxílico ou policarboxílico insaturado ou éster.

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

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



(III)

em que:

- grupos R, que podem ser iguais ou diferentes entre si, representam um grupo alquila C_1-C_{20} linear ou ramificado; um grupo arila C_6-C_{18};

- a razão n:m é de 0,1:1 a 1:1, preferivelmente de 0,3:1 a 0,5:1.

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

De acordo com uma forma de realização preferida, o dito pelo menos um polímero termoplástico tendo pelo menos um grupo hidroxila (b) está presente na composição reticulada em uma quantidade de 1 % em peso a 50 % em peso, preferivelmente de 5 % em peso a 25 % em peso, com respeito ao peso total da composição reticulada seca.

De acordo com uma forma de realização preferida, o dito pelo

menos um poliisocianato (c) pode ser selecionado, por exemplo, a partir de poliisocianatos alifáticos tais como, por exemplo, diisocianato de trimetileno, diisocianato de 1,2-propileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de 2,3-butileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de octametileno, diisocianato de 4-isocianatometil-1,8-octano, diisocianato de 2,2,4-trimetil hexametileno, diisocianato de 2,4,4-trimetil hexametileno, diisocianato de dodecametileno, diisocianato de α,α'-dipropil éter, diisocianato de transvinilideno, ou misturas destes; poliisocianatos alicíclicos tais como, por exemplo, diisocianato de 1,3-ciclopentileno, diisocianato de 1,2-cicloexileno, diisocianato de 1,4-cicloexileno, diisocianato de 4-metil-1,3-cicloexileno, diisocianato de 4,4'-dicicloexileno metano, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-dicicloexileno metano, diisocianato de norbornano, diisocianato de isoforona, ou misturas destes; poliisocianatos aromáticos tais como, por exemplo, diisocianato de m- e p-fenileno, 1,3- e 1,4-bis(isocianatometil)benzeno,1,5-dimetil-2,4-bis(isocianato metil) benzeno, 1,3,5-triisocianato benzeno, diisocianato de 2,4- e 2,6- tolueno, triisocianato de 2,4,6-tolueno, α,α,α',α'-tetrametil o-, diisocianato de m- e p-xilileno, diisocianato de 4,4'-difenileno metano, diisocianato de 4,4-difenileno, diisocianato de 3,3'-dicloro-4,4'-difenileno, diisocianato de naftaleno-1,5, ou misturas destes; ou misturas destes.

De acordo com uma outra forma de realização preferida, o dito pelo menos um poliisocianatos (c) pode ser selecionado, por exemplo, a partir de adutos de poliisocianatos tais como, por exemplo, biuretos, isocianuretos, alofonatos, uretdionas, pré-polímeros de poliisocianatos, ou misturas destes. Exemplos de tais adutos que podem ser vantajosamente usados são os adutos de duas moléculas de diisocianato de hexametileno ou diisocianato de isoforona a um diol tal como etileno glicol, o aduto de 3 moléculas de diisocianato de hexametileno para 1 molécula de água, o aduto de 1 molécula de trimetilol propano para 3 moléculas de diisocianato de isoforona, o produto

de reação de 3 moles de diisocianato de m-α,α,α',α'-tetrametilxileno com 1 mole de trimetilol propano, o aduto de 1 molécula de pentaeritritol para 4 moléculas de diisocianato de tolueno, o isocianureto de diisocianato de hexametileno disponível da Bayer sob o nome comercial Desmodur® N3390 e Desmodur® LS2025, a uretdiona de diisocianato de hexametileno disponível da Bayer sob o nome comercial Desmodur® N3400, o alofonato de diisocianato de hexametileno disponível da Bayer sob o nome comercial Desmodur® LS 2101, o aduto de 3 moles de diisocianato de tolueno para 1 mole de trimetilol propano disponível da Bayer sob o nome comercial Desmodur® L, o isocianureto de diisocianato de isoforona disponível da Hüls sob o nome comercial Vestanat® T1890, ou misturas destes. Além disso, (co)polímeros de monômeros funcionais de isocianato tais como, por exemplo, isocianato de α,α'-dimetil-m-isopropenil benzila, também podem ser usados. Os adutos de isocianureto de diisocianato de hexametileno são particularmente preferidos.

De acordo com uma forma de realização preferida, o dito pelo menos um poliisocianato (c) está presente na composição reticulada em uma quantidade de 5 % em peso a 50 % em peso, preferivelmente de 10 % em peso a 30 % em peso, com respeito ao peso total da composição reticulada seca.

Como divulgado acima, a dita composição reticulada pode compreender ainda pelo menos um agente de coloração (d).

De acordo com uma forma de realização preferida, o dito agente de coloração (d) pode ser selecionado, por exemplo, a partir de: óxido de ferro, dióxido de titânio, mica, borosilicato de cálcio sódico, metais em pó tais como alumínio ou cobre em pó, pastas de metal tais como pastas de alumínio, pigmentos contendo pastas de coloração, pigmentos contendo componentes orgânicos, pigmentos contendo componentes inorgânicos, pigmentos contendo componentes fluorescentes, pigmentos contendo

componentes fosforescentes, pigmentos contendo componentes luminescentes, pigmentos absorventes de ultravioleta, pigmentos contendo componentes minerais, óxidos de vidro amorfos, poliacrilatos, frascos de metal, pigmentos refletivos, ou misturas destes.

De acordo com uma forma de realização preferida, o dito pelo menos um agente de coloração (d) está presente na composição reticulada em uma quantidade de 1 % em peso a 50 % em peso, preferivelmente de 4 % em peso a 30 % em peso, com respeito ao peso total da composição reticulada seca.

Cargas de reforço tais como, por exemplo, negro de fumo ou sílica, podem estar presentes na composição reticulada divulgada acima para conceder outras propriedades à dita composição reticulada, contanto que a cor da carga não modifique ou adversamente mude a coloração desejada da composição reticulada. A presença de negro de fumo em proporção muito pequena, isto é, algumas phr [phr = partes por cem partes de polímero de polissulfeto (a)), permite uma pessoa obtenha uma cor com uma aparência mais escura, especialmente com pigmentos vermelho, azul, ou verde.

A composição divulgada acima pode ser aplicada na superfície de um artigo manufaturado reticulado compreendendo uma composição elastomérica reticulada, em particular na superfície de um elemento estrutural externo de um pneu vulcanizado.

De acordo com um outro aspecto, a presente invenção também diz respeito a um método para aplicar uma composição reticulável compreendendo um primeiro componente e um segundo componente na superfície de um artigo manufaturado reticulado compreendendo uma composição elastomérica reticulada, em particular na superfície de um elemento estrutural externo de um pneu vulcanizado, o dito método compreendendo as seguintes etapas:

(i) limpar pelo menos uma porção da superfície a ser revestida

com um solvente;

(ii) misturar o primeiro componente compreendendo (a) pelo menos um polímero de polissulfeto e (b) pelo menos um polímero termoplástico tendo pelo menos um grupo hidroxila, com um segundo componente compreendendo (c) pelo menos um poliisocianato, de modo a obter uma composição reticulável;

(iii) aplicar a composição reticulável obtida na etapa (ii) na dita superfície, de modo a obter uma camada de revestimento.

Preferivelmente, o solvente usado na etapa (i) pode ser selecionado a partir de: cetonas tais como, por exemplo, acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, ou misturas destes; álcoois tais como, por exemplo, metanol, etanol, isopropanol, butanol, ou misturas destes; hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos tais como, por exemplo, pentano, hexano, heptano, benzeno, tolueno, ou misturas destes; ou misturas destes. Preferivelmente, depois da dita etapa de limpeza (i), a superfície pode ser deixada secar (por exemplo, durante 5 minutos a 30 minutos) para permitir que o solvente evapore.

Preferivelmente, de modo a impedir um aumento excessivo da viscosidade da composição reticulável obtida na etapa (ii), o dito primeiro componente e o dito segundo componente são fabricados e armazenados separadamente, sua mistura sendo fabricada pouco antes para realizar a etapa divulgada acima (iii). Preferivelmente, o dito primeiro componente e o dito segundo componente podem ser misturados juntos não mais do que 24 horas, preferivelmente de 5 minutos a 16 horas, antes que a etapa (iii) seja realizada. Preferivelmente, depois de ser fabricado, o dito primeiro componente e o dito segundo componente são cuidadosamente selados para protegê-los da ação da umidade.

De acordo com uma forma de realização preferida, tanto o dito primeiro componente e quanto dito segundo componente ainda compreendem

pelo menos um solvente orgânico.

Preferivelmente, o dito pelo menos um solvente orgânico pode ser selecionado, por exemplo, a partir de: ésteres tais como, por exemplo, acetato de metila, acetato de butila, acetato de isobutila, acetato propila, ou misturas destes; cetonas tais como, por exemplo, acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, ou misturas destes; álcoois tais como, por exemplo, metanol, etanol, isopropanol, butanol, ou misturas destes; hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos tais como, por exemplo, pentano, hexano, heptano, benzeno, tolueno, ou misturas destes; ou misturas destes. Acetato de butila, metil etil cetona, ou misturas destes são particularmente preferidos.

De acordo com uma forma de realização preferida, o dito pelo menos um solvente orgânico está presente na composição reticulável em uma quantidade de 20 % em peso a 80 % em peso, preferivelmente de 30 % em peso a 50 % em peso, com respeito ao peso total da composição reticulável.

De modo a promover a reação de reticulação entre os grupos hidroxila do composto (b) e dos grupos finais de mercaptano do composto (a) com o poliisocianato (c), pelo menos um catalisador pode ser adicionado à dita composição reticulável. Preferivelmente, o dito catalisador pode ser adicionado ao segundo componente da composição reticulável. O dito catalisador pode ser selecionado, por exemplo, a partir de: compostos organometálicos, aminas, ou misturas destes. Os compostos organometálicos podem ser compostos de organoestanhos tais como, por exemplo, dilaurato de dimetil-estanho, dilaurato de dibutil-estanho, dimercaptídeo de dibutil-estanho, ou misturas destes. O catalisador preferido é dilaurato de dibutil-estanho. O catalisador é usado em uma quantidade eficaz para promover a reação. Preferivelmente, ele é usado em uma quantidade de 0,01 % em peso a 2 % em peso, preferivelmente de 0,01 % em peso a 0,06 % em peso, com respeito ao peso total da composição reticulável.

A dita etapa de aplicação (iii) pode ser realizada com técnicas

conhecidas no ramo tais como, por exemplo, por pintura, escovação, pulverização, rolagem, imersão, raspagem, impressão com almofada.

Preferivelmente, depois que a etapa de aplicação (iii) acima relatada é realizada, o artigo manufaturado reticulado pode ser deixado secar na temperatura ambiente (23° C), durante um tempo de 20 horas a 72 horas, preferivelmente de 24 horas a 48 horas.

Alternativamente, de modo a acelerar a dita secagem, o artigo manufaturado reticulado pode ser seco aquecendo-se em uma temperatura de 50° C a 120° C, preferivelmente de 40° C a 80° C, durante um tempo de 10 minutos a 6 horas, preferivelmente de 30 minutos a 2 horas.

Usualmente, durante a secagem acima relatada, a reação de reticulação entre os grupos hidroxila do composto (b) e dos grupos finais de mercaptano do composto (a) com o poliisocianato (c) pode ser obtida.

Dependendo dos meios usados para aplicar a composição reticulável, a espessura da camada de revestimento obtida, depois da secagem, pode ser variada. Bons resultados são obtidos com uma camada de revestimento seca tendo uma espessura não mais baixa do que 30

Entretanto, a espessura desejada pode variar de acordo com a superfície onde a composição é aplicada.

Por exemplo, no caso de um pneu vulcanizado, uma espessura de 30 μm a 200 μm pode ser suficiente nos costados do pneu enquanto, uma espessura mais alta tal como, por exemplo, de 100 μm a 300 μm, pode ser necessária para fundos das ranhuras dos padrões da banda de rodagem do pneu, ou nas zonas onde um efeito protetor da camada de revestimento é necessário com respeito à atmosfera.

O artigo manufaturado reticulado, em particular o elemento estrutural externo de um pneu vulcanizado, que tem que ser revestido é usualmente obtido reticulando-se uma composição reticulável elastomérica compreendendo pelo menos um polímero elastomérico, preferivelmente pelo

menos um polímero elastomérico de dieno. Preferivelmente, o dito polímero elastomérico pode ser selecionado, por exemplo, a partir de: cis-1,4-poliisopreno (natural ou sintético, preferivelmente borracha natural), 3,4-poliisopreno, polibutadieno (em particular polibutadieno com um teor alto de 1,4-cis), opcionalmente copolímeros de isopreno/isobuteno halogenados, copolímeros de 1,3-butadieno/acrilonitrila, copolímeros de estireno/1,3-butadieno, copolímeros de estireno/isopreno/1,3-butadieno, copolímeros de estireno/1,3-butadieno/acrilonitrila, copolímeros (EPR) de etileno/propileno ou copolímeros (EPDM) de etileno/propileno/dieno; poliisobuteno; borrachas de butila; borrachas de halobutila, em particular borrachas de clorobutila ou bromobutila; ou misturas destes.

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

A composição reticulável elastomérica divulgada acima pode ser vulcanizada de acordo com técnicas conhecidas, em particular com sistemas de vulcanização com base em enxofre comumente usados para polímero elastoméricos. Para este fim, na composição reticulável, depois de uma ou mais etapas de processamento termomecânico, um agente de vulcanização com base em enxofre é incorporado junto com aceleradores de vulcanização. Na etapa de processamento final, a temperatura é no geral mantida abaixo de 140° C, de modo a impedir quaisquer fenômenos de pré reticulação indesejados.

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

Ativadores que são particularmente efetivos são compostos de zinco, e em particular ZnO, $ZnCO_3$, sais de zinco de ácidos graxos saturados

ou insaturados contendo de 8 a 18 átomos de carbono, tal como, por exemplo, estearato de zinco, que são preferivelmente formados in situ na composição elastomérica reticulável de ZnO e ácido graxo, e também BiO, PbO, Pb_3O_4, PbO_2, ou misturas destes.

Aceleradores que são comumente usados podem ser selecionados, por exemplo, a partir de: ditiocarbamatos, guanidina, tiouréia, tiazois, sulfenamidas, tiurans, aminas, xantatos, ou misturas destes.

A dita composição reticulável elastomérica pode compreender outros aditivos comumente usados selecionados na base da aplicação específica para a qual a composição é intencionada. Por exemplo, os seguintes podem ser adicionados à dita composição reticulável elastomérica: antioxidantes, agentes anti-envelhecimento, plastificadores, adesivos, agentes anti-ozônio, resinas modificadoras, fibras (por exemplo cobertura de Kevlar®, ou misturas destes.

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

A Fig. 1 mostra um pneu (10) tendo um costado (11) ao qual uma composição de acordo com a presente invenção é aplicada. Na Fig. 1, a camada de revestimento obtida é circunferencialmente estendida para revestir o costado inteiro (11). Alternativamente, a camada de revestimento pode revestir apenas uma porção do costado do pneu, tal como por exemplo, no caso a dita camada de revestimento reveste projetos, letras, logos, marcas registradas, decalques que podem ser colocados no costado do pneu.

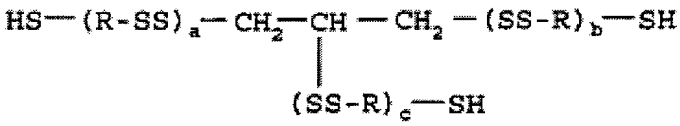
O processo para produzir o pneu de acordo com a presente invenção pode ser realizado de acordo com processos e usando aparelhos que são conhecidos na técnica, como descrito, por exemplo, em Patentes Européias EP 199.064, ou em Patentes dos Estados Unidos US 4.872.822 ou US 4.768.937, o dito processo incluindo fabricar o pneu bruto, e

subseqüentemente moldar e vulcanizar o pneu bruto.

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

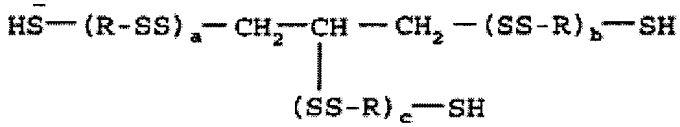
Os componentes usados para preparação das composições abaixo relatadas foram os seguintes:

Tioplast® G4 da (Akzo Nobel): polímero de polissulfeto líquido com grupos finais de mercaptano tendo a seguinte estrutura:



em que R = -(CH_2)2-O-CH_2-O-$(CH_2)_2$- e a + b + c < 7; tendo um peso molecular médio (numérico-ponderado) < 1100;

Tioplast® G22 da (Akzo Nobel): polímero de polissulfeto líquido com grupos finais de mercaptano tendo a seguinte estrutura:



em que R = - $(CH_2)_2$-O-CH_2-O- $(CH_2)_2$- e a + b + c = 14 a 18; tendo um peso molecular médio (numérico-ponderado) de 2400 a 3100;

Vinnol® E 15/48 A da (Wacker): copolímero de cloreto de vinila/éster do ácido acrílico tendo uma temperatura de transição vítrea de + 69° C; um teor de grupos hidroxila de 1,8 % em peso com respeito ao peso total do copolímero;

Desmodur® N 3390 BA/SN da (Bayer): adutos de isocianureto de diisocianato de hexametileno; cerca de 90 % da solução em acetato de butila/ nafta de solvente 100 (1:1);

Permanent Red® FGR 70 da (Clariant): pigmento vermelho;

Colorplast® RAL5017 da (Nuova Sivam S.p.A.):pasta de coloração azul;

Colorplast® RAL7001 da (Nuova Sivam S.p.A.): pasta de

coloração cinza.

EXEMPLO 1

Preparação da composição dos dois componentes

Primeiro componente

30 g de acetato de butila e 20 g de Tioplast® G4 foram adicionados a um Frasco de Erlenmeyer de 250 ml e a mistura foi mantida, sob agitação, na temperatura ambiente (23°), durante 5 minutos, até a dissolução completa. Subseqüentemente, 25 g de uma solução a 20 % em peso de Vinnol® E 15/48 A em metil etil cetona foram adicionados e a mistura foi mantida, sob agitação, na temperatura ambiente (23°), durante 5 minutos, até a dissolução completa. O frasco de Erlenmeyer depois foi selado com uma tampa para proteger a solução da umidade.

Segundo componente

10 g de acetato de butila, 7,6 g de Desmodur® N3390 BA/SN e 0,2 g de dilaurato de dibutil-estanho (DBTL) foram adicionados a um frasco de Erlenmeyer de 100 ml e a mistura foi mantida, sob agitação, na temperatura ambiente (23°), durante 5 minutos, até a dissolução completa. O frasco de Erlenmeyer depois foi selado com uma tampa para proteger a solução da umidade.

O primeiro componente e o segundo componente foram misturados pouco antes da aplicação da pulverização na superfície a ser revestida. A duração de pote do produto misturado foi 16 horas.

EXEMPLO 2

Preparação da composição dos dois componentes

Primeiro componente

30 g de acetato de butila e 16 g de Tioplast® G4 foram adicionados a um Frasco de Erlenmeyer de 250 ml e a mistura foi mantida, sob agitação, na temperatura ambiente (23°), durante 5 minutos, até a

dissolução completa.

15 g de Permanent® Red FGR 70 e 85 g de Tioplast® G22 foram moídos em um misturador de moinho de 3 rolos da (Erweka, tipo AR402), a 250 rpm, em uma temperatura de 23 ±3° C, durante 10 minutos, obtendo uma dispersão de pasta colorida.

Subseqüentemente, 7 g da dispersão de pasta colorida obtida foram adicionados e a mistura foi mantida, sob agitação, na temperatura ambiente (23°), durante 5 minutos, até a dissolução completa.

Depois, 25 g de uma solução a 20 % em peso de Vinnol® E 15/48 A em metil etil cetona foram adicionados e a mistura foi mantida, sob agitação, na temperatura ambiente (23°), durante 5 minutos, até a dissolução completa. O frasco de Erlenmeyer depois foi selado com uma tampa para proteger a solução da umidade.

Segundo componente

10 g de acetato de butila, 7,6 g de Desmodur® N3390 BA/SN e 0,2 g de dilaurato de dibutil-estanho (DBTL) foram adicionados a um frasco de Erlenmeyer de 100 ml e a mistura foi mantida, sob agitação, na temperatura ambiente (23°), durante 5 minutos, até a dissolução completa. O frasco de Erlenmeyer depois foi selado com uma tampa para proteger a solução da umidade.

O primeiro componente e o segundo componente foram misturados pouco antes da aplicação da pulverização na superfície a ser revestida. A duração de pote do produto misturado foi 16 horas.

EXEMPLO 3

Preparação da composição dos dois componentes

Primeiro componente

30 g de acetato de butila e 20 g de Tioplast® G4 foram adicionados a um Frasco de Erlenmeyer de 250 ml e a mistura foi mantida, sob agitação, na temperatura ambiente (23°), durante 5 minutos, até a

dissolução completa.

Subseqüentemente, 25 g de uma solução a 20 % em peso de Vinnol® E 15/48 A em metil etil cetona foram adicionados e a mistura foi mantida, sob agitação, na temperatura ambiente (23°), durante 5 minutos, até a dissolução completa.

Depois, 3 g de Coloroplast® RAL5017 foram adicionados e a mistura foi mantida, sob agitação, na temperatura ambiente (23°), durante 15 minutos. O frasco de Erlenmeyer depois foi selado com uma tampa para proteger a solução da umidade.

Segundo componente

10 g de acetato de butila, 7,6 g de Desmodur® N3390 BA/SN e 0,2 g de dilaurato de dibutil-estanho (DBTL) foram adicionados a um frasco de Erlenmeyer de 100 ml e a mistura foi mantida, sob agitação, na temperatura ambiente (23°), durante 5 minutos, até a dissolução completa. O frasco de Erlenmeyer depois foi selado com uma tampa para proteger a solução da umidade.

O primeiro componente e o segundo componente foram misturados pouco antes da aplicação da pulverização na superfície a ser revestida. A duração de pote do produto misturado foi 16 horas.

EXEMPLO 4

Preparação da composição dos dois componentes

Primeiro componente

30 g de acetato de butila e 20 g de Tioplast® G4 foram adicionados a um Frasco de Erlenmeyer de 250 ml e a mistura foi mantida, sob agitação, na temperatura ambiente (23°), durante 5 minutos, até a dissolução completa.

Subseqüentemente, 25 g de uma solução a 20 % em peso de Vinnol® E 15/48 A em metil etil cetona foram adicionados e a mistura foi mantida, sob agitação, na temperatura ambiente (23°), durante 5 minutos, até

a dissolução completa.

Depois, 2 g de Coloroplast® RAL7001 foram adicionados e a mistura foi mantida, sob agitação, na temperatura ambiente (23°), durante 15 minutos. O frasco de Erlenmeyer depois foi selado com uma tampa para proteger a solução da umidade.

Segundo componente

10 g de acetato de butila, 7,6 g de Desmodur® N3390 BA/SN e 0,2 g de dilaurato de dibutil-estanho (DBTL) foram adicionados a um Frasco de Erlenmeyer de 250 ml e a mistura foi mantida, sob agitação, na temperatura ambiente (23°), durante 5 minutos, até a dissolução completa. O frasco de Erlenmeyer depois foi selado com uma tampa para proteger a solução da umidade.

O primeiro componente e o segundo componente foram misturados pouco antes da aplicação da pulverização na superfície a ser revestida. A duração de pote do produto misturado foi 16 horas.

EXEMPLO 5

TESTE ACELERADO DO ARCO DE XENÔNIO

Uma composição elastomérica como divulgado na Tabela 1 foi preparada como segue {as quantidades dos vários componentes são fornecidos em phr [phr = parte por cem partes de polímero(s) elastomérico(s)]}.

Todos os componentes, exceto enxofre, retardador (PVI) e acelerador (CBS), foram misturados juntos em um misturador interno (modelo Pomini PL 1.6) durante cerca de 5 minutos (1º Etapa). Tão logo que a temperatura atinja 145 ±5° C, a composição elastomérica será descarregada. O enxofre, retardador (PVI) e acelerador (CBS), foram depois adicionados e a mistura foi realizada em um misturador de rolo aberto (2º Etapa).

TABELA 1

EXEMPLO	3
1º Etapa	
NR	50
BR	50
N660	50
Óxido de Zinco	3
Ácido Esteárico	2
Cera Microcristalina	2
6-PPD	4
2º Etapa	
CBS	0,80
PVI	0,20
Enxofre	1,80

(*) comparativo.
NR: borracha natural;
BR: cis-1,4-polibutadieno (Europrene® Neocis BR40 - Polimeri Europa);
N660:negro de fumo;
6-PPD: N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilenodiamina;
CBS (acelerador):N-cicloexil-2-benzotiazila sulfenamida (Vulkacit® CZ - Bayer);
PVI (retardador):N-cicloexiltioftalimida
(Santogard® PVI - Monsanto).

Partes de teste das composições elastoméricas reticuladas divulgadas acima (vulcanizados a 170° C, durante 10 minutos) tendo as seguintes dimensões: 100 mm x 40 mm x 3 mm, foram obtidas.

As partes de teste obtidas foram lavadas com metil etil cetona e subseqüentemente revestidas com a composição colorido do Exemplo 1, 2, 3 e 4, por pulverização. A composição foi deixada secar, na temperatura ambiente (23° C), durante 20 minutos e, subseqüentemente, em um forno, a 80° C, durante 2 horas. Depois da secagem, uma camada de revestimento 150 μm de espessura foi obtida.

As partes de teste revestidas obtidas como divulgado acima, foram sujeitas ao teste acelerado do arco de xenônio de acordo com o Padrão ASTM D 6695-03 usando um Q-Sun Xe-l-S (Câmara de Teste de Xenônio com filtro fotográfico). As seguintes condições foram aplicadas:

- temperatura em painel preto: 60° C (ciclo de luz);
- nível de radiação: 0,55 W/m^2 a 340 nm;

ciclo claro/escuro intermitente foi: de 160 minutos no claro, 5 minutos no escuro, sem pulverização de água.

Depois de 16 horas nas condições relatadas acima, as partes de teste foram visualmente examinadas de modo a determinar a presença de coloração. Os resultados obtidos são os seguintes:

- partes de teste revestidos com uma composição do Exemplo 1: nenhuma coloração detectável;

- partes de teste revestidos com uma composição do Exemplo 2: nenhuma coloração detectável;

- partes de teste revestidos com uma composição do Exemplo 3: nenhuma coloração detectável;

- partes de teste revestidos com uma composição do Exemplo 4: nenhuma coloração detectável.

Além disso, as partes de teste relatadas acima foram manualmente raspadas com um raspador de modo a avaliar a adesão da camada de revestimento à superfície da borracha: todas as quatro partes de teste mostraram boa adesão.

EXEMPLO 5

TESTE DE OZÔNIO DINÂMICO

O teste de ozônio dinâmico foi realizado como segue. Partes de teste das composições elastoméricas reticuladas divulgadas acima (vulcanizado a 170° C, durante 10 minutos) tendo as seguintes dimensões: 30 mm x 8 mm x 1 mm, foram obtidas.

As partes de teste obtidas foram lavadas com metil etil cetona e subseqüentemente revestidas com a composição colorida do Exemplo 1, 2, 3 e 4, por pulverização. A composição foi deixada secar, na temperatura ambiente (23° C), durante 20 minutos e, subseqüentemente, em um forno, a 80° C, durante 2 horas. Depois da secagem, uma camada de revestimento 150 μm de espessura foi obtida.

As partes de teste revestidas obtidas como divulgadas acima, foram posicionadas dentro de uma campânula de vidro em que um ar

ozonizado [concentração de ozônio igual a 10 ± 2 pphm (partes por cem milhões)] foram transportadas e foram dinâmica e continuamente sujeitas à tração de 0 % a 20 % de força. O teste foi realizado na temperatura ambiente (23° C).

A cada 2 horas (durante um tempo total de 17 horas) nas condições relatadas acima, as partes de teste foram examinadas no microscópio óptico (40 X) de modo a determinar a presença de rupturas.

Os resultados do dito teste são expressos por meio de uma escala de avaliação que estende-se de 0 a 5:

- 0 = nenhuma ruptura visível com o microscópio óptico (40X);

- 5 = rupturas visíveis com o microscópio óptico (40X) e com o olho nu.

Depois de 17 horas, os dados obtidos são os seguintes:

- parte de teste do Exemplo 1: 0;
- parte de teste do Exemplo 2: 0;
- parte de teste do Exemplo 3: 0;
- parte de teste do Exemplo 4: 0.

REIVINDICAÇÕES

1. Pneu, caracterizado pelo fato de que compreende pelo menos um elemento estrutural externo, em que o dito pelo menos um elemento estrutural externo é pelo menos parcialmente revestido por pelo menos uma camada de revestimento incluindo uma composição reticulada obtida reagindo-se:

(a) pelo menos um polímero de polissulfeto;

(b) pelo menos um polímero termoplástico tendo pelo menos um grupo hidroxila; com

(c) pelo menos um poliisocianato.

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

- uma estrutura de carcaça de uma forma substancialmente circular, tendo bordas laterais opostas associadas com estruturas do talão do lado direito e do lado esquerdo respectivos, as ditas estruturas do talão compreendendo pelo menos um núcleo do talão e pelo menos uma carga do talão;

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

- uma banda de rodagem radialmente sobreposta na dita estrutura de cinta;

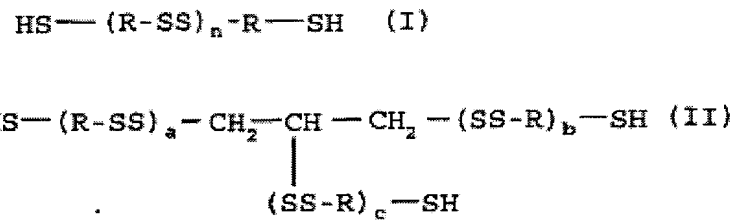
- um par de costados aplicadas lateralmente em lados opostos com respeito à dita estrutura de carcaça;

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

3. Pneu de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o dito pelo menos um polímero de polissulfeto (A) é selecionado a partir de polímeros de polissulfeto líquidos tendo um peso molecular médio (numérico-ponderado) de 500 g/mol a 10.000 g/mol.

4. Pneu de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o dito pelo menos um polímero de polissulfeto (a) é selecionado a partir de polímeros de polissulfeto líquidos tendo um peso molecular médio (numérico-ponderado) de 800 g/mol a 8.000 g/mol.

5. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o dito pelo menos um polímero de polissulfeto (a) é selecionado a partir de compostos tendo as fórmulas gerais seguintes (I) ou (II):



em que:

- R é um grupo alquilenóxi, preferivelmente um grupo $-(CH_2)_2-O-CH_2-O-(CH_2)_2$;

- n é um número inteiro de 4 a 60, extremos incluídos;

a, b, e c são números inteiros, iguais ou diferentes entre si, a + b + c sendo compreendidos de 4 a 60, extremos incluídos;

ou misturas destes.

6. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o dito pelo menos um polímero de polissulfeto (a) está presente na composição reticulada em uma quantidade de 5 % em peso a 80 % em peso com respeito ao peso total da composição reticulada seca.

7. Pneu de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o dito pelo menos um polímero de polissulfeto (a) está presente na composição reticulada em uma quantidade de 20 % em peso a 70 % em peso com respeito ao peso total da composição reticulada seca.

8. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações

precedentes, caracterizado pelo fato de que o dito pelo menos um polímero termoplástico tendo pelo menos um grupo hidroxila (b) contém grupos hidroxila em sua molécula em uma quantidade não mais baixa do que 1 % em peso com respeito ao peso total do polímero termoplástico (b).

9. Pneu de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o dito pelo menos um polímero termoplástico tendo pelo menos um grupo hidroxila (b) contém grupos hidroxila em sua molécula em uma quantidade de 1,5 % em peso a 20 % em peso com respeito ao peso total do polímero termoplástico (b).

10. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o dito polímero termoplástico (b) tem uma temperatura de transição vítrea mais alta do que ou igual a 20° C.

11. Pneu de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o dito polímero termoplástico (b) tem uma temperatura de transição vítrea de 30° C a 150° C.

12. Pneu de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o dito polímero termoplástico (b) tem uma temperatura de transição vítrea de 45° C a 100° C.

13. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o dito polímero termoplástico (b) é selecionado a partir de:

(b_1) copolímeros de cloreto de vinila;

(b_2) policetonas hidrogenadas;

ou misturas destes.

14. Pneu de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que os ditos copolímeros de cloreto de vinila (b_1) são selecionados a partir de copolímeros de cloreto de vinila com pelo menos um outro comonômero de vinila.

15. Pneu de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo

fato de que o dito comonômero de vinila é selecionado a partir de: acetato de vinila, álcool vinílico, acetato de 2-propenila, ácido acrílico, ésteres do ácido acrílico (tais como, metacrilato de metila, acrilato de 2-hidroxipropila, metacrilato de glicidila), éter isobutil vinílico, ácido maleico, estearato de vinila, acrilamida, ácido vinil sulfônico, cloreto de vinilideno, ou misturas destes.

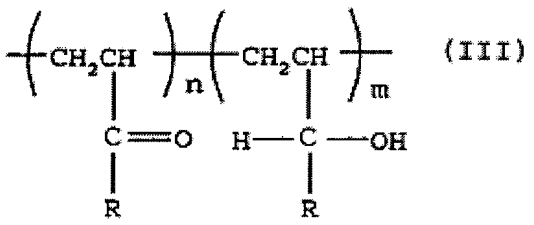
16. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações de 13 a 15, caracterizado pelo fato de que os ditos copolímeros de cloreto de vinila (b_1) são selecionados a partir de copolímeros de cloreto de vinila/éster do ácido acrílico, copolímeros de cloreto de vinila/acetato de vinila, ou misturas destes.

17. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações de 13 a 16, caracterizado pelo fato de que os ditos copolímeros de cloreto de vinila (b_1) contêm grupos carboxílico e/ou epóxi funcionais em sua molécula.

18. Pneu de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que os ditos copolímeros de cloreto de vinila (b_1) compreendem terpolímeros de cloreto de vinila, um outro composto de vinila tal como acetato de vinila, e um ácido carboxílico ou policarboxílico insaturado ou éster.

19. Pneu de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que os ditos terpolímeros incluem terpolímeros de cloreto de vinila/acetato de vinila/ácido maleico; terpolímeros de cloreto de vinila/acetato de vinila/ácido acrílico, terpolímeros de cloreto de vinila/ acetato de vinila /ácido crotônico, ou mistura destes.

20. Pneu de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que as ditas policetonas hidrogenadas (b_2) são selecionadas a partir de compostos tendo a fórmula geral seguinte (III):



(III)

em que:

- grupos R, que podem ser iguais ou diferentes entre si, representam um grupo alquila C_1-C_{20} linear ou ramificado; um grupo arila C_6-C_{18};

- a razão n:m é de 0,1:1 a 1:1.

21. Pneu de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que os ditos compostos tendo a fórmula geral (III) são: poli(vinil metil cetona) hidrogenada, poli(vinil butil cetona) hidrogenada, poli(vinil fenil cetona) hidrogenada, poli(vinil naftil cetona) hidrogenada, ou misturas destes.

22. Pneu de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que os ditos compostos tendo a fórmula geral (III) são poli(vinil fenil cetona) hidrogenadas.

23. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o dito polímero termoplástico tendo pelo menos um grupo hidroxila (b) está presente na composição reticulada em uma quantidade de 1 % em peso a 50 % em peso com respeito ao peso total da composição reticulada seca.

24. Pneu de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que o dito polímero termoplástico tendo pelo menos um grupo hidroxila (b) está presente na composição reticulada em uma quantidade de 5 % em peso a 25 % em peso com respeito ao peso total da composição reticulada seca.

25. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o dito pelo menos um poliisocianato (c) é selecionado a partir de poliisocianatos alifáticos tais como

diisocianato de trimetileno,diisocianato de 1,2-propileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de 2,3-butileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de octametileno, diisocianato de 4-isocianatometil-1,8- octano, diisocianato de 2,2,4-trimetil hexametileno, diisocianato de 2,4,4-trimetil hexametileno, diisocianato de dodecametileno, diisocianato de α,α'-dipropil éter, diisocianato de transvinilideno, ou misturas destes; poliisocianatos alicíclicos tais como diisocianato de 1,3-ciclopentileno, diisocianato de 1,2-ciclohexileno, diisocianato de 1,4-cicloexileno, diisocianato de 4-metil-1,3-cicloexileno,diisocianato de 4,4'-dicicloexileno metano, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-dicicloexileno metano, diisocianato de norbornano, diisocianato de isoforona, ou misturas destes; poliisocianatos aromáticos tais como diisocianato de m- e p-fenileno, 1,3- e 1,4-bis(isocianato metil) benzeno, 1,5-dimetil-2,4-bis(isocianato metil) benzeno, 1,3,5-triisocianato benzeno, diisocianato de 2,4- e 2,6-tolueno, triisocianato de 2,4,6-tolueno, α,α,α',α'-tetrametil o-, diisocianato de m- e p- xilileno, diisocianato de 4,4'-difenileno metano, diisocianato de 4,4-difenileno, diisocianato de 3,3'-dicloro-4,4'-difenileno, diisocianato de naftaleno-1, 5, ou misturas destes; ou misturas destes.

26. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 24, caracterizado pelo fato de que o dito pelo menos um poliisocianato (c) é selecionado a partir de adutos de poliisocianatos tais como biuretos, isocianuretos, alofonatos, uretdionas, pré-polímeros de poliisocianatos, ou misturas destes.

27. Pneu de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de que os ditos adutos são os dutos de duas moléculas de diisocianato de hexametileno ou diisocianato de isoforona a um diol tal como etileno glicol, o aduto de 3 moléculas de diisocianato de hexametileno para 1 molécula de água, o aduto de 1 molécula de trimetilol propano para 3 moléculas de diisocianato de isoforona, o produto de reação de 3 moles de diisocianato de

m-α,α,α',α'-tetrametilxileno com 1 mole de trimetilol propano, o aduto de 1 molécula de pentaeritritol para 4 moléculas de diisocianato de tolueno, o isocianureto de diisocianato de hexametileno, a uretdiona de diisocianato de hexametileno, o alofonato de diisocianato de hexametileno, o aduto de 3 moles de diisocianato de tolueno para 1 mole de trimetilol propano, o isocianureto de diisocianato de isoforona, ou misturas destes.

28. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o dito pelo menos um poliisocianato (c) está presente na composição reticulada em uma quantidade de 5 % em peso a 50 % em peso com respeito ao peso total da composição reticulada seca.

29. Pneu de acordo com a reivindicação 28, caracterizado pelo fato de que o dito pelo menos um poliisocianato (c) está presente na composição reticulada em uma quantidade de 10 % em peso a 30 % em peso com respeito ao peso total da composição reticulada seca.

30. Pneu de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a dita composição reticulada compreende pelo menos um agente de coloração (d).

31. Pneu de acordo com a reivindicação 30, caracterizado pelo fato de que o dito agente de coloração (d) é selecionado a partir de: óxido de ferro, dióxido de titânio, mica, borossilicato cálcio de sódio, metais em pó tais como alumínio ou cobre em pó, pastas de metal tais como pastas de alumínio, pigmentos contendo pastas de coloração, pigmentos contendo componentes orgânicos, pigmentos contendo componentes inorgânicos, pigmentos contendo componentes fluorescentes, pigmentos contendo componentes fosforescentes, pigmentos contendo componentes luminescentes, pigmentos absorventes de ultravioleta, pigmentos contendo componentes minerais, óxidos de vidro amorfos, poliacrilatos, frascos de metal, pigmentos refletivos, ou misturas destes.

32. Pneu de acordo com a reivindicação 30 ou 31, caracterizado pelo fato de que o dito pelo menos um agente de coloração (d) está presente na composição reticulada em uma quantidade de 1 % em peso a 50 % em peso com respeito ao peso total da composição reticulada seca.

33. Pneu de acordo com a reivindicação 32, caracterizado pelo fato de que o dito pelo menos um agente de coloração (d) está presente na composição reticulada em uma quantidade de 4 % em peso a 30 % em peso com respeito ao peso total da composição reticulada seca.

34. Kit para tratamento de superfície de artigos elastoméricos reticulados, caracterizado pelo fato de que compreende:

- um primeiro componente compreendendo (a) pelo menos um polímero de polissulfeto e (b) pelo menos um polímero termoplástico tendo pelo menos um grupo hidroxila;

- um segundo componente compreendendo (c) pelo menos um poliisocianato.

35. Kit para tratamento de superfície de artigos elastoméricos reticulados de acordo com a reivindicação 34, caracterizado pelo fato de que o dito pelo menos um polímero de polissulfeto (a) é definido de acordo com qualquer uma das reivindicações de 3 a 7.

36. Kit para tratamento de superfície de artigos elastoméricos reticulados de acordo com a reivindicação 34 ou 35, caracterizado pelo fato de que o dito pelo menos um polímero termoplástico (b) é definido de acordo com qualquer uma das reivindicações de 8 a 24.

37. Kit para tratamento de superfície de artigos elastoméricos reticulados de acordo com qualquer uma das reivindicações de 34 a 36, caracterizado pelo fato de que o dito pelo menos um poliisocianato (b) é definido de acordo com qualquer uma das reivindicações de 25 a 29.

38. Kit para tratamento de superfície de artigos elastoméricos reticulados de acordo com qualquer uma das reivindicações de 34 a 37,

caracterizado pelo fato de que o dito kit compreende pelo menos um agente de coloração (d) definido de acordo com qualquer uma das reivindicações de 31 a 33.

39. Artigo manufaturado reticulado, caracterizado pelo fato de que compreende uma composição elastomérica reticulada, o dito artigo manufaturado reticulado sendo pelo menos parcialmente revestido por pelo menos uma camada de revestimento incluindo uma composição reticulada obtida reagindo-se:

(a) pelo menos um polímero de polissulfeto;

(b) pelo menos um polímero termoplástico tendo pelo menos um grupo hidroxila; com

(c) pelo menos um poliisocianato.

40. Artigo manufaturado reticulado de acordo com a reivindicação 39, caracterizado pelo fato de que o dito pelo menos um polímero de polissulfeto (a) é definido de acordo com qualquer uma das reivindicações de 3 a 7.

41. Artigo manufaturado reticulado de acordo com a reivindicação 39 ou 40, caracterizado pelo fato de que o dito pelo menos um polímero termoplástico (b) é definido de acordo com qualquer uma das reivindicações de 8 a 24.

42. Artigo manufaturado reticulado de acordo com qualquer uma das reivindicações de 39 a 41, caracterizado pelo fato de que o dito pelo menos um poliisocianato (b) é definido de acordo com qualquer uma das reivindicações de 25 a 29.

43. Artigo manufaturado reticulado de acordo com qualquer uma das reivindicações de 39 a 42, caracterizado pelo fato de que a dita composição reticulada compreende pelo menos um agente de coloração (d) definido de acordo com qualquer uma das reivindicações de 31 a 33.

44. Método para aplicar uma composição reticulável,

compreendendo um primeiro componente e um segundo componente na superfície de um artigo manufaturado reticulado compreendendo uma composição elastomérica reticulada, caracterizado pelo fato de que compreende as seguintes etapas:

(i) limpar pelo menos uma porção da superfície a ser revestida com um solvente;

(ii) misturar o primeiro componente compreendendo (a) pelo menos um polímero de polissulfeto e (b) pelo menos um polímero termoplástico tendo pelo menos um grupo hidroxila, com um segundo componente compreendendo (c) pelo menos um poliisocianato, de modo a obter uma composição reticulável;

(iii) aplicar a composição reticulável obtida na etapa (ii) na dita superfície, de modo a obter uma camada de revestimento.

45. Método de acordo com a reivindicação 44, caracterizado pelo fato de que o solvente usado na etapa (i) é selecionado a partir de: cetonas tais como acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, ou misturas destes; álcoois tais como metanol, etanol, isopropanol, butanol, ou misturas destes; hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos tais como pentano, hexano, benzeno, tolueno, ou misturas destes; ou misturas destes.

46. Método de acordo com a reivindicação 44 ou 45, caracterizado pelo fato de que o dito primeiro componente e o dito segundo componente são misturados juntos não mais do que 24 horas antes que a etapa (iii) seja realizada.

47. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 44 a 46, caracterizado pelo fato de que o dito primeiro componente e o dito segundo componente compreendem pelo menos um solvente orgânico.

48. Método de acordo com a reivindicação 47, caracterizado pelo fato de que o dito solvente orgânico é selecionado a partir de: ésteres tais como acetato de metila, acetato de butila, acetato de isobutila, acetato propila,

ou misturas destes; cetonas tais como acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, ou misturas destes; álcoois tais como metanol, etanol, isopropanol, butanol, ou misturas destes; hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos tais como pentano, hexano, heptano, benzeno, tolueno, ou misturas destes; ou misturas destes.

49. Método de acordo com a reivindicação 47 ou 48, caracterizado pelo fato de que o dito pelo menos um solvente orgânico está presente na composição reticulável em uma quantidade de 20 % em peso a 80 % em peso com respeito ao peso total da composição reticulável.

50. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 44 a 49, caracterizado pelo fato de que o dito primeiro componente e o dito segundo componente compreendem pelo menos um catalisador selecionado a partir de: compostos organometálicos, aminas, ou misturas destes.

51. Método de acordo com a reivindicação 50, caracterizado pelo fato de que o dito pelo menos um catalisador está presente na composição reticulável em uma quantidade de 0,01 % em peso a 2 % em peso com respeito ao peso total da composição reticulável.

52. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 44 a 51, caracterizado pelo fato de que a etapa (iii) é realizada por pintura, escovação, pulverização, rolagem, imersão, raspagem, impressão com almofada.

53. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 44 a 52, caracterizado pelo fato de que depois da aplicação da etapa (iii), o artigo de fabricação reticulado é deixado secar na temperatura ambiente (23° C), durante um tempo de 20 horas a 72 horas.

54. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 44 a 52, caracterizado pelo fato de que depois da aplicação da etapa (iii), o artigo de fabricação reticulado é seco aquecendo-se em uma temperatura de 50° C a 120° C, durante um tempo de 10 minutos a 6 horas.

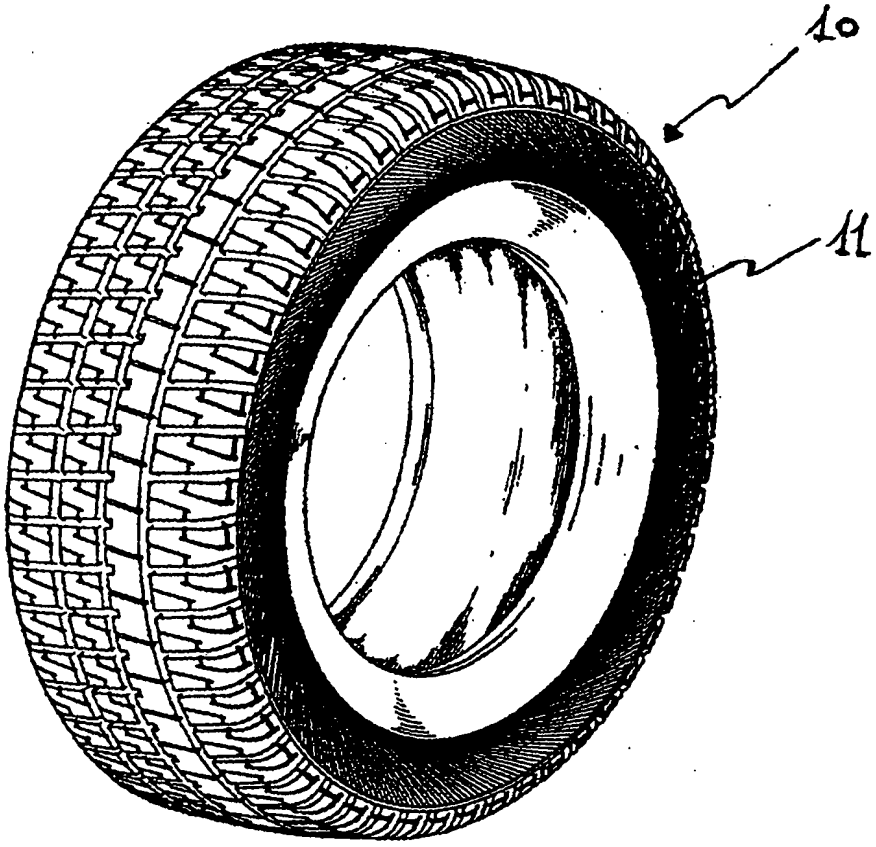


FIG. 1

I. Nacional de Propriedade Industrial - SEPPCT
Fls. 45
Rub:

RESUMO

"PNEU, KIT PARA TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE DE ARTIGOS ELASTOMÉRICOS RETICULADOS, ARTIGO MANUFATURADO RETICULADO, E, MÉTODO PARA APLICAR UMA COMPOSIÇÃO RETICULÁVEL"

Pneu compreendendo pelo menos um elemento estrutural externo, em que o dito pelo menos um elemento estrutural externo é pelo menos parcialmente revestido por pelo menos uma camada de revestimento incluindo uma composição reticulada obtida reagindo-se: (a) pelo menos um polímero de polissulfeto; (b) pelo menos um polímero termoplástico tendo pelo menos um grupo hidroxila; com (c) pelo menos um poliisocianato. Preferivelmente, o dito pelo menos um elemento estrutural é pelo menos uma dos costados do pneu.