



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

(11) PI 0402504-0 B1

(22) Data do Depósito: 24/06/2004

(45) Data de Concessão: 14/11/2017



(54) Título: PNEUMÁTICO QUE TEM UM COMPONENTE QUE CONTÉM ÓLEO BAIXO PCA

(51) Int.Cl.: C08K 5/01; C08L 9/06; B60C 1/00; C08K 3/00; C08K 5/548; C08L 21/00

(52) CPC: C08K 5/01, C08L 9/06, B60C 1/0016, B60C 1/0025, C08K 3/0033, C08K 5/548, C08L 21/00, C08L 2666/08

(30) Prioridade Unionista: 30/06/2003 US 10/610.189

(73) Titular(es): THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY

(72) Inventor(es): MARC WEYDERT; GEORGES MARCEL VICTOR THIELEN

"PNEUMÁTICO QUE TEM UM COMPONENTE QUE CONTÉM ÓLEO
BAIXO PCA"

CAMPO DA INVENÇÃO

No ato de compor borracha e na composição da bor-
5 racha para uso em pneumáticos, é comum utilizar óleos de
processamento para amaciar e estender a borracha. Tipicamen-
te, óleos de processamento aromáticos, que têm um certo teor
de compostos policíclicos aromáticos (PCA) ou hidrocarbone-
tos poliaromáticos (PAH), têm sido usados. Recentemente, as
10 regulamentações baseadas na legislação europeia têm exigido
o uso de óleos de processamento que têm um menor teor de
PCA.

As formulações de borracha usadas em vários compo-
nentes de pneumático previamente foram projetadas usando ó-
15 leos de processamento convencionais. Entretanto, na mudança
para o uso dos óleos de menor teor de PCA, notou-se uma cer-
ta perda no desempenho do composto de borracha. Portanto, é
necessário desenvolver novos compostos de borracha que pro-
porcionem níveis de desempenho desejáveis enquanto se incor-
20 pora o uso de óleos de baixo PCA.

A patente U.S. no. 5.504.135 descreve um óleo de
processamento de borracha e produtos de borracha contendo o
mesmo, em que as propriedades das composições de borracha
contendo menos de 3 por cento de compostos aromáticos polinu-
25 cleares (PNA) foram inferiores às propriedades dos compostos
feitos com uso de óleos convencionais.

A patente U.S. no. 6.103.808 descreve um óleo aro-
mático superior e uma composição e borracha e uma borracha

sintética estendida pelo óleo com uso da mesma.

O pedido de patente publicado U.S. no. 2001/0023307 descreve um óleo de processo de borracha e o seu processo de produção.

5 O pedido de patente publicado U.S. no. 2002/0045697 descreve misturas de borracha para produzir vulcanizados altamente reforçados com comportamento de baixo amortecimento, em que um óleo baixo PCA é usado em pneumáticos que apresentam menor resistência ao rolamento e alta re-
10 sistência à patinação no molhado. As misturas de borracha aqui descritas também contêm pelo menos um glicerídeo e/ou um factice.

O pedido de patente publicado U.S. no. 2002/0000280 descreve uma composição de borracha que compre-
15 ende um óleo baixo PCA e pelo menos um glicerídeo.

A patente U.S. no. 6.399.697 descreve um óleo de processo e uma composição de borracha que usa o óleo.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A invenção diz respeito a um pneumático que tem um
20 componente que compreende uma composição de borracha vulcanizável que compreende, com base em 100 partes em peso de elastômero (phr), de cerca de 40 a cerca de 90 phr de um estireno-butadieno polimerizado em solução que tem um teor de estireno acima de 38 por cento em peso; de cerca de 10 a cer-
25 ca de 60 phr de pelo menos um elastômero adicional; e de cerca de 10 a cerca de 70 phr de um óleo de processo que tem uma temperatura de transição vítrea de cerca de -80 °C a cerca de -40 °C, e um teor de policíclico aromático inferior

a 3 por cento em peso, determinado pelo método IP346.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

É descrito um pneumático que tem um componente que compreende uma composição de borracha vulcanizável que compreende, com base em 100 partes em peso de elastômero (phr), de cerca de 40 a cerca de 90 phr de um estireno-butadieno polimerizado em solução que tem um teor de estireno superior a 38 por cento em peso; de cerca de 10 a cerca de 60 phr de pelo menos um elastômero adicional; e de cerca de 10 a cerca de 70 phr de um óleo de processo que tem uma temperatura de transição vítrea de cerca de -80 °C a cerca de -40 °C e um teor de policíclico aromático inferior a 3 por cento em peso, determinado pelo método IP346.

O pneumático da presente invenção tem pelo menos um componente que compreende uma composição de borracha vulcanizável. Em uma modalidade, a composição de borracha vulcanizável inclui uma borracha de estireno-butadieno alto estireno (SBR). Em uma modalidade, a SBR alto estireno tem um teor de estireno superior a 38 por cento em peso.

Tais SBR alto estireno são bem conhecidas na tecnologia. SBR alto estireno tem sido usada principalmente em aplicações de corrida automobilística, por causa de suas propriedades de alta aderência e alta tração. Entretanto, seu uso em pneumáticos de passageiros veraneios tem sido limitado, uma vez que tais pneumáticos precisam ter desempenho também a temperaturas relativamente baixas de até 0 °C. Portanto, o uso de tais polímeros em pneumáticos de passageiros tem sido limitado a quantidades relativamente pequenas, em

formulações que utilizam óleos do tipo DAE aromáticos. Recentemente observou-se que esses compostos de borracha contendo óleos baixo PCA, incluindo, mas sem limitar-se a estes, TDAE, MES, TDAE japonês e óleos naftênicos pesados, com menor temperatura de transição vítrea (T_g) do que o óleo DAE, podem compreender grandes quantidades de SBR alto estireno, e ainda atingir uma T_g do composto compatível que garante que o composto irá funcionar ainda efetivamente a temperaturas mais baixas, tais como as encontradas na vida útil de um pneumático de passageiro. Observou-se adicionalmente que compostos de borracha contendo óleos baixo PCA e SSBR alto estireno não exigem o uso de glicerídeos e/ou factices, portanto, os compostos de borracha da presente invenção excluem glicerídeos e/ou factices.

SBR de alto estireno adequada pode ser produzida por qualquer dos métodos de síntese conhecidos na tecnologia. Esses métodos incluem técnicas de polimerização tanto em emulsão como em solução, como, por exemplo, as preceituadas nas patentes U.S. no. 6.372.863 e 6.455.655. SBR polimerizado em solução de alto estireno encontra-se disponível comercialmente como Enichem R74509; Goodyear X89137; Sumitomo SE8529; Dow SLR 6610 e similares.

SBR de alto estireno adequada terá uma temperatura de transição vítrea, ou T_g , em uma faixa de cerca de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ a cerca de $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$, expressa como o ponto médio T_g do polímero não estendida por óleo.

A composição de borracha vulcanizável usada em um componente de pneumático também inclui um óleo baixo PCA.

Óleos baixo PCA adequados incluem, sem limitar-se a estes, solvatos de extração branda (MES), extratos aromáticos destilados tratados (TDAE) e óleos naftênicos pesados conhecidos na tecnologia; ver, por exemplo, patente U.S. no. 5.504.135; 6.103.808; 6.399.697; 6.410.816; 6.248.929; 6.146.520; pedidos de patente publicados U.S. no. 2001/00023307; 2002/0000280; 2002/0045697; 2001/0007049; EP0839891; JP2002097369; ES2122917. No geral, óleos baixo PCA adequados incluem aqueles que têm uma temperatura de transição vítrea T_g em uma faixa de cerca de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a cerca de $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Óleos MES no geral têm uma T_g em uma faixa de cerca de $-57\text{ }^{\circ}\text{C}$ a cerca de $-63\text{ }^{\circ}\text{C}$. Óleos TDAE no geral têm uma T_g em uma faixa de cerca de $-44\text{ }^{\circ}\text{C}$ a cerca de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Óleos naftênicos pesados no geral têm uma T_g em uma faixa de cerca de $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$ a cerca de $-48\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Óleos baixo PCA adequados incluem aqueles que têm um teor de policíclico aromático inferior a 3 por cento em peso, determinado pelo método IP346.

Em uma modalidade, os óleos baixo PCA podem ser um tipo MES, TDAE ou naftênico pesado que tenha características identificadas na tabela seguinte.

	<u>MES</u>	<u>TDAE</u>	<u>Naftênico pe-</u> <u>sado</u>
Aromáticos % (2140)	11-17	25-30	11-17
Grav. Esp. @15 $^{\circ}\text{C}$ [kg/L]	0,895-0,925	0,930-0,960	0,920-0,950
Visc. 40 $^{\circ}\text{C}$ (cSt)	150-230	370-430	350-820
Visc. 100 $^{\circ}\text{C}$ (cSt)	13-17	16-22	17-33

Visc. Grav. Const.	0,825-0,865	0,860-0,890	0,840-0,870
Índice Refrativo	1,495-1,510	1,520-1,540	1,500-1,520
Tg [°C]/inflexão	-60 ±3	-47 ±3	-45 ±3
Ponto de anilina	85-100		
[°C]			
Ponto de fluidez	0 max	30 max	0 max
[°C]			
DMSO [% , IP 346]	<2,9	<2,9	<2,9
Ponto de fulgor [°C]	>220	>240	>240

Em uma modalidade, os óleos baixo PCA podem ser um tipo MES, que é uma combinação complexa de hidrocarbonetos composta predominantemente de hidrocarbonetos saturados na faixa de C₂₀ a C₅₀ obtidos (1) pela extração de solvente de petróleo pesado destilado; ou (2) pelo tratamento de petróleo destilado pesado com hidrogênio na presença de um catalisador; seguido por desengraxamento do solvente. Em uma modalidade, o óleo baixo PCA não contém mais do que 1 mg/kg de benzo(a)pireno, e não contém mais do que 10 mg/kg total dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos seguintes: benzo(a)pireno, benzo(e)pireno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(j)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, dibenzo(a,h)antraceno e criseno.

Óleos MES adequados encontram-se comercialmente disponíveis como Catenex SNR da Shell, Prorex 15 e Flexon 683 da ExxonMobil, VivaTec 200 da BP, Plaxolene MS da Total-FinaElf, Tudalen 4160/4225 da Dahleke, MES-H da Repsol, MES da Z8 e Óleo MES S201 da Agip. Óleos TDAE adequados encontram-se disponíveis como Tyrex 20 da ExxonMobil, VivaTec

500, VivaTec 180 e Enerthene 1849 da BP e Extensol 1996 da Repsol. Óleos naftênicos pesados adequados encontram-se disponíveis como Shellflex 794, Ergon Black Oil C1, Ergon Black Oil C2, Ergon H2000, Cross C2000, Cross C2400 e San Joaquin 2000L. Os óleos podem estar disponíveis como o óleo sozinho ou juntamente com um elastômero na forma de um elastômero estendido, tal como SLR6610MES da Dow.

Em uma modalidade, óleo baixo PCA é usado em uma quantidade que varia de cerca de 10 a cerca de 70 phr. Em uma outra modalidade, óleo baixo PCA é usado em uma quantidade que varia de cerca de 20 a cerca de 50 phr. O óleo pode ser adicionado tanto como óleo livre, como uma borracha estendida por óleo.

Outros elastômeros que podem ser usados juntamente com SBR podem incluir vários elastômeros de uso geral conhecidos na tecnologia. A frase "borracha ou elastômero contendo insaturação olefínica" deve incluir tanto borracha natural e suas várias formas brutas e recicladas bem como várias borrachas sintéticas. Na descrição desta invenção, os termos "borracha" e "elastômero" podem ser usados indiferentemente, a menos que de outra forma prescrita. Os termos "composição de borracha", "borracha composta" e "composto de borracha" são usados indiferentemente para referir-se a borracha que foi blendada ou misturada com vários ingredientes e materiais, e tais termos são bem conhecidos pelos especialistas na tecnologia de mistura de borracha ou de composição de borracha. Polímeros sintéticos representativos são produtos da homopolimerização de butadieno e seus homólogos e derivados,

por exemplo, metilbutadieno, dimetilbutadieno e pentadieno, bem como copolímeros, tais como os formados a partir de butadieno ou seus homólogos ou derivados, com outros monômeros insaturados. Entre estes estão acetilenos, por exemplo, acetileno de vinila; olefinas, por exemplo, isobutileno, que copolimeriza com isopreno para formar borracha butílica; compostos de vinila, por exemplo, ácido acrílico, acrilonitrila (que polimeriza com butadieno para formar NBR), ácido metacrílico e estireno, este composto polimerizando com butadieno para formar SBR, bem como ésteres de vinila e vários aldeídos, cetonas e éteres insaturados, por exemplo, acroleína, metil isopropenil cetona e viniletil éter. Exemplos específicos de borrachas sintéticas incluem neopreno (policloropreno), polibutadieno (incluindo cis 1,4-polibutadieno), poliisopreno (incluindo cis-1,4-poliisopreno), borracha butílica, borracha halobutílica, tais como borracha clorobutílica ou borracha bromobutílica, borracha de estireno/isopreno/butadieno, copolímeros de 1,3-butadieno ou isopreno com monômeros, tais como estireno, acrilonitrila e metacrilato de metila, bem como terpolímeros de etileno/propileno, também conhecidos como monômero de etileno/propileno/dieno (EPDM) e, em particular, terpolímeros de etileno/propileno/diciclopentadieno. Exemplos adicionais de borrachas que podem ser usadas incluem uma borracha carboxilada, polímeros de ramificação em estrela silício acoplado e estanho acoplado, SBR e borracha natural.

Em um aspecto, a borracha a ser combinada com SBR é preferivelmente uma ou mais borrachas a base de dieno. Por

exemplo, uma ou mais borrachas são preferidas tais como borracha 1,4-poliisopreno (natural ou sintética, embora natural seja preferida), borracha 3,4-poliisopreno, borracha de estireno/isopreno/butadieno derivada de polimerização em emulsão e solução, borrachas de estireno/butadieno derivadas de polimerização em emulsão e solução, borracha de isopreno/butadieno derivada de polimerização em emulsão e solução, borracha de estireno/isopreno derivada de polimerização em emulsão e solução, borrachas de cis 1,4-polibutadieno, copolímeros de butadieno/acrilonitrila preparados por polimerização em emulsão. As borrachas ou elastômeros preferidos são polibutadieno, SBR e borracha natural.

Em uma outra modalidade, a combinação de SBR com o elastômero adicional e óleo baixo PCA é feita de maneira tal que a temperatura de transição vítrea T_g da combinação resultante de elastômeros fique dentro de uma faixa aceitável para uso em uma banda de rodagem de pneumático. Uma T_g como essa pode ser obtida utilizando-se uma combinação de elastômeros adicionais para ter T_g em uma faixa de cerca de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a cerca de $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Em uma modalidade, a composição de borracha vulcanizável exclui glicerídeos e/ou factices. Glicerídeos excluídos incluem aqueles conhecidos na tecnologia, incluindo, mas sem limitar-se a estes, óleo de colza. Factices excluídos incluem aqueles descritos no pedido de patente publicado 2002/0044697, isto é, produtos de transformações e/ou reticulações de óleos animais, vegetais ou sintéticos insaturados (por exemplo, óleos de colza ou castor) com enxofre,

sulfeto de hidrogênio, cloreto de dissulfeto, tetracloreto de silício ou diisocianato.

A composição de borracha vulcanizável pode incluir de cerca de 10 a cerca de 100 phr de sílica.

5 Pigmentos siliciosos normalmente empregados que podem ser usados no composto de borracha incluem pigmentos siliciosos pirogênicos e precipitados convencionais (sílica), embora sílicas precipitadas sejam preferidas. Os pigmentos siliciosos convencionais preferivelmente empregados
10 nesta invenção são sílicas precipitadas, tais como, por exemplo, as obtidas pela acidificação de um silicato solúvel, por exemplo, silicato de sódio.

Tais sílicas convencionais podem ser caracterizadas, por exemplo, por ter uma área superficial BET, medida
15 usando gás nitrogênio, preferivelmente na faixa de cerca de 40 a cerca de 600, e mais usualmente em uma faixa de cerca de 50 a cerca de 300 metros quadrados por grama. O método BET de medição de área superficial está descrito no Journal of the American Chemical Society, volume 60, página 304
20 (1930).

A sílica convencional pode também ser tipicamente caracterizada por ter um valor de absorção de dibutilftalato (DBP) em uma faixa de cerca de 100 a cerca de 400, e mais usualmente cerca de 150 a cerca de 300.

25 É de se esperar que a sílica convencional tenham um tamanho de partícula máximo médio, por exemplo, na faixa de 0,01 a 0,05 micron, determinado pelo microscópio eletrônico, embora as partículas de sílica possam ter tamanhos a-

inda menores ou, possivelmente, maiores.

Várias sílicas comercialmente disponíveis podem ser usadas, tais como, aqui somente como exemplo, e sem limitação, sílicas comercialmente disponíveis da PPG Industries com o nome comercial Hi-Sil, com designações de 210, 243, etc.; sílicas disponíveis da Rhodia, por exemplo, com designações de Z1165MP e Z165GR e sílicas disponíveis da Degussa AG, por exemplo, com designações VN2 e VN3, etc.

A composição de borracha vulcanizável pode incluir de cerca de 10 a cerca de 100 phr de negro-de-fumo.

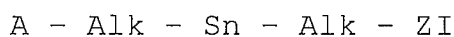
Negros-de-fumo normalmente empregados podem ser usados como uma carga convencional. Exemplos representativos de tais negros-de-fumo incluem N110, N121, N314, N220, N231, N234, N242, N293, N299, S315, N326, N330, N332, N339, N343, N347, N351, N358, N375, N539, N550, N582, N630, N642, N650, N683, N754, N762, N765, N774, N787, N907, N908, N990 e N991. Esses negros-de-fumo têm absorções de iodo que variam de 9 a 145 g/kg de número DBP que varia de 34 a 150 cm³/100 g.

A composição de borracha vulcanizável pode incluir tanto sílica como negro-de-fumo em uma concentração combinada de cerca de 20 a cerca de 100 phr, em qualquer relação de peso de sílica para negro-de-fumo.

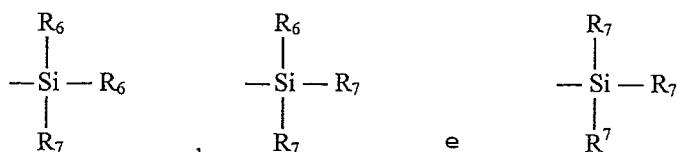
Outras cargas podem ser usadas na composição de borracha, incluindo, mas sem limitar-se a estes, cargas particuladas, incluindo polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE); géis de polímeros particulados, tais como descritos nas patentes U.S. no. 6.242.534, 6.207.757, 6.133.364, 6.372.857, 5.395.891 ou 6.127.488 e carga compos-

ta de amido plastificado, tal como descrito na patente U.S. no. 5.672.639. Uma ou mais outras cargas podem ser usadas em uma quantidade que varia de cerca de 1 a cerca de 20 phr.

Pode ser preferível ter a composição de borracha para uso no componente do pneumático para conter adicionalmente um composto de organossilício que contenha enxofre convencional. Exemplos de compostos de organossilício que contêm enxofre adequados são da fórmula:



em que Z é selecionado do grupo que consiste de



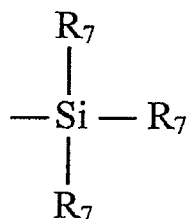
onde R_6 é um grupo alquila de 1 a 4 átomos de carbono, cicloexila ou fenila; R_7 é alcóxi de 1 a 8 átomos de carbono, ou cicloalcóxi de 5 a 8 átomos de carbono; Alk é um hidrocarboneto divalente de 1 a 18 átomos de carbono e n é um número inteiro de 2 a 8.

Exemplos específicos de compostos de organossilício que contêm enxofre que podem ser usados de acordo com a presente invenção incluem: dissulfeto de 3,3'-bis(trimetoxissililpropila), dissulfeto de 3,3'-bis(trietoxissililpropila), tetrassulfeto de 3,3'-bis(trietoxissililpropila), octassulfeto de 3,3'-bis(trietoxissililpropila), tetrassulfeto de 3,3'-bis(trimetoxissililpropila), tetrassulfeto de 2,2'-bis(trietoxissililetila), trissulfeto de 3,3'-bis(trimetoxissililpropila), trissulfeto de

	3,3'-bis(trietoxissililpropila),	dissulfeto	de
	3,3'-bis(tributoxissililpropila),	hexassulfeto	de
	3,3'-bis(trimetoxissililpropila),	octassulfeto	de
	3,3'-bis(trimetoxissililpropila),	tetrassulfeto	de
5	3,3'-bis(trioctoxissililpropila),	dissulfeto	de
	3,3'-bis(triexoxissililpropila),	trissulfeto	de
	3,3'-bis(tri-2"-etilexoxissililpropila),	tetrassulfeto	de
	3,3'-bis(triisooctoxissililpropila),	dissulfeto	de
	3,3'-bis(tri-t-butoxissililpropila),	tetrassulfeto	de
10	2,2'-bis(metoxi dietoxi silil etila),	pentassulfeto	de
	2,2'-bis(tripropoxissililetila),	tetrassulfeto	de
	3,3'-bis(triciclonexoxissililpropila),	trissulfeto	de
	3,3'-bis(triciclopentoxissililpropila),	tetrassulfeto	de
	2,2'-bis(tri-2"-metilcicloexoxissililetila),	tetrassulfeto	de
15	de bis(trimetoxissililmetila),	tetrassulfeto de 3-metoxi e-	
	toxi propoxissilil 3'-dietoxibutoxi-sililpropil,	dissulfeto	
	de 2,2'-bis(dimetil metoxissililetila),	trissulfeto	de
	2,2'-bis(dimetil sec.butoxissililetila),	tetrassulfeto	de
	3,3'-bis(metil butiletoxissililpropila),	tetrassulfeto	de
20	3,3'-bis(di t-butilmetoxissililpropila),	trissulfeto	de
	2,2'-bis(fenil metil metoxissililetila),	tetrassulfeto	de
	3,3'-bis(difenil isopropoxissililpropila),	dissulfeto	de
	3,3'-bis(difenil cicloexoxissililpropila),	tetrassulfeto	de
	3,3'-bis(dimetil etilmercaptosililpropila),	trissulfeto	de
25	2,2'-bis(metil dimetoxissililetila),	tetrassulfeto	de
	2,2'-bis(metil etoxipropoxissililetila),	tetrassulfeto	de
	3,3'-bis(dietil metoxissililpropila),	dissulfeto	de
	3,3'-bis(etil di-sec. butoxissililpropila),	dissulfeto	de

3,3'-bis(propil dietoxissililpropila), trissulfeto de
 3,3'-bis(butil dimetoxissililpropila), tetrassulfeto de
 3,3'-bis(fenil dimetoxissililpropila), tetrassulfeto de
 3-fenil etoxibutoxissilil 3'-trimetoxissililpropila, tetras-
 5 sulfeto de 4,4'-bis(trimetoxissililbutila), tetrassulfeto de
 6,6'-bis(trietoxissililexila), dissulfeto de
 12,12'-bis(triisopropoxissilil dodecila), tetrassulfeto de
 18,18'-bis(trimetoxissilil octadecila), tetrassulfeto de
 18,18'-bis(tripropoxissilil octadecenila), tetrassulfeto de
 10 4,4'-bis(trimetoxissilil-buten-2-ila), tetrassulfeto de
 4,4'-bis(trimetoxissililcicloexileno), trissulfeto de
 5,5'-bis(dimetoximetilsililpentila), tetrassulfeto de
 3,3'-bis(trimetoxissilil-2-metilpropila), dissulfeto de
 3,3'-bis(dimetoxifenilsilil-2-metilpropila).

15 Os compostos de organossilício que contêm enxofre
 preferidos são sulfetos de 3,3'-bis(trimetoxi ou trietoxi
 sililpropila). Os compostos mais preferidos são dissulfeto
 de 3,3'-bis(trietoxissililpropila) tetrassulfeto de
 3,3'-bis(trietoxissililpropila). Portanto, como na fórmula
 20 I, preferivelmente Z é



onde R₇ é um alcóxi de 2 a 4 átomos de carbono,
 com 2 átomos de carbono sendo particularmente preferido; alk
 é um hidrocarboneto divalente de 2 a 4 átomos de carbono,
 com 3 átomos de carbono sendo particularmente preferido; e n

é um número inteiro de 2 a 5, com 2 e 4 sendo particularmente preferido.

A quantidade de composto de organossilício que contém enxofre de fórmula I em uma composição de borracha
5 irá variar dependendo do nível de outros aditivos que são usados. Em geral, a quantidade do composto de fórmula I irá variar de 0,5 a 20 phr. Preferivelmente, a quantidade irá variar de 1 a 10 phr.

Especialistas na tecnologia entendem facilmente
10 que a composição de borracha pode ser composta por métodos no geral conhecidos na tecnologia de composição de borracha, tais como mistura de várias borrachas constituintes vulcanizáveis por enxofre com vários materiais aditivos normalmente usados, como, por exemplo, doadores de enxofre, auxiliares
15 de cura, tais como ativadores e retardadores e aditivos de processamento, tais como óleos, resinas, incluindo resinas de pegajosidade e plastificadores, cargas, pigmentos, ácido graxo, óxido de zinco, ceras, antioxidantes e antiozonantes e agentes de peptização. Como é do conhecimento dos especialistas na tecnologia, dependendo do uso pretendido do material vulcanizável por enxofre e vulcanizado por enxofre (borrachas), os aditivos supramencionados são selecionados e normalmente usados em quantidades convencionais. Exemplos
20 representativos de doadores de enxofre incluem enxofre elementar (enxofre livre), um dissulfeto de amina, polissulfeto polimérico e adutos de olefina de enxofre. Preferivelmente, o agente de vulcanização de enxofre é enxofre elementar. O agente de vulcanização de enxofre pode ser usado em uma

quantidade que varia de 0,5 a 8 phr, com uma faixa de 1,5 a 6 phr sendo preferida. Quantidades típicas de resinas de pegajosidade, se usadas, compreendem cerca de 0,5 a cerca de 10 phr, normalmente cerca de 1 a cerca de 5 phr. Quantidades típicas de auxiliares de processamento compreendem cerca de 1 a cerca de 50 phr. Tais auxiliares de processamento podem incluir, por exemplo, óleos de processamento aromáticos, naftênicos e/ou parafínicos. Quantidades típicas de antioxidantes compreendem cerca de 1 a cerca de 5 phr. Antioxidantes representativos podem ser, por exemplo, difenil-p-fenilenodiamina e outros, tais como, por exemplo, aqueles descritos em The Vanderbilt Rubber Handbook (1978), páginas 344 a 346. Quantidades típicas de antiozonantes compreendem cerca de 1 a 5 phr. Quantidades típicas de ácidos graxos, se usados, que podem incluir ácido esteárico, compreende cerca de 0,5 a cerca de 3 phr. Quantidades típicas de óxido de zinco compreendem cerca de 2 a cerca de 5 phr. Quantidades típicas de ceras compreendem cerca de 1 a cerca de 5 phr. Geralmente são usadas ceras microcristalinas. Quantidades típicas de peptizantes compreendem cerca de 0,1 a cerca de 1 phr. Peptizantes típicos podem ser, por exemplo, pentaclorotiofenol e dissulfeto de dibenzamidodifenila.

Aceleradores são usados para controlar o tempo e/ou temperatura necessária para vulcanização e para melhorar as propriedades do vulcanizado. Em uma modalidade, um sistema de um único acelerador pode ser usado, isto é, acelerador primário. O(s) acelerador(s) primário pode ser usado em quantidades totais que variam de cerca de 0,5 a cerca de

4, preferivelmente cerca de 0,8 a cerca de 1,5 phr. Em uma outra modalidade, combinações de um acelerador primário e um secundário podem ser usadas, com o acelerador secundário sendo usado em menores quantidades, tais como de cerca de 5 0,05 a cerca de 3 phr, a fim de ativar e melhorar as propriedades do vulcanizado. É de se esperar que combinações desses aceleradores produzam um efeito sinérgico nas propriedades finais e que sejam um pouco melhores do que aquelas produzidas pelo uso de qualquer um dos aceleradores sozinhos. Além do mais, podem ser usados aceleradores de ação retardada que não são afetados pelas temperaturas de processamento normais, mas que produzem uma cura satisfatória a temperaturas de vulcanização ordinárias. Retardadores de vulcanização podem também ser usados. Tipos adequados de aceleradores que podem ser usados na presente invenção são 15 aminas, dissulfetos, guanidinas, tiouréias, tiazóis, tiurans, sulfenamidas, ditiocarbamatos e xantatos. Preferivelmente, o acelerador primário é uma sulfenamida. Se um segundo acelerador for usado, o acelerador secundário é preferivelmente um composto de guanidina, ditiocarbamato ou tiuram. 20

A mistura da composição de borracha pode ser conseguida por métodos conhecidos pelos especialistas na tecnologia de mistura de borracha. Por exemplo, os ingredientes são tipicamente misturados em pelo menos dois estágios, a saber, pelo menos um estágio não produtivo seguido por um 25 estágio de mistura produtivo. Os curativos finais, incluindo agentes de vulcanização de enxofre, são tipicamente misturados no estágio final, que é convencionalmente denominado es-

tágio de mistura "produtivo", em que a mistura tipicamente ocorre a uma temperatura, ou temperatura máxima, menor do que a(s) temperatura(s) de mistura do(s) estágio(s) não produtivo(s) anterior(s). Os termos estágios de mistura "não
5 produtivo" e "produtivo" são bem conhecidos pelos especialistas na tecnologia de mistura de borracha. A composição da borracha pode ser submetida a uma etapa de mistura termomecânica. A etapa de mistura termomecânica no geral compreende um trabalho mecânico em uma misturadora ou extrusora por um
10 período de tempo adequado a fim de produzir uma temperatura da borracha entre 140 °C e 190 °C. A duração apropriada do trabalho termomecânico varia em função das condições operacionais e do volume e natureza dos componentes. Por exemplo, o trabalho termomecânico pode ser de 1 a 20 minutos.

15 A composição da borracha pode ser incorporada em uma variedade de componentes de borracha do pneumático. Por exemplo, o componente de borracha pode ser uma banda de rodagem (incluindo a cabeça da banda de rodagem e a base da banda de rodagem), costado, enchimento, componente antifricção,
20 ção, inserto do costado, revestimento de arame ou revestimento interno. Preferivelmente, o componente é uma banda de rodagem.

O pneumático da presente invenção pode ser um pneumático de corridas, pneumático de passageiros, pneumático de aeronave, pneumático agrícola, de terraplenagem, de
25 fora-de-estrada, de caminhão e similares. Preferivelmente, o pneumático é um pneumático de passageiro ou de caminhão. O pneumático pode também ser um radial ou cruzado, com o radi-

al sendo preferido.

A vulcanização do pneumático da presente invenção é geralmente realizada a temperaturas convencionais que variam de cerca de 100 °C a 200 °C. Preferivelmente, a vulcanização é conduzida a temperaturas que variam de cerca de 110 °C a 180 °C. Qualquer um dos processos de vulcanização usuais pode ser usado, tais como aquecimento em uma prensa ou molde, aquecimento com vapor superaquecido ou ar quente. Tais pneumáticos podem ser construídos, modelados, moldados e curados por vários métodos que são conhecidos e que ficarão facilmente aparente aos especialistas em tal tecnologia.

Os exemplos seguintes estão apresentados com propósitos de ilustração, e não de limitação, da presente invenção. Todas as partes são partes em peso, a menos que especificamente identificado de outra forma.

EXEMPLO

Cinco composições de borracha foram preparadas e compostas dos ingredientes listados na tabela 1. As composições de borracha foram preparadas misturando os ingredientes em um estágio não produtivo (sem curativos) e um estágio produtivo. As composições resultantes foram curadas sob as mesmas condições de temperatura e pressão elevadas. As amostras 1-4 foram consideradas de controle. A amostra 5 (presente invenção) conteve uma ESBR de alto estireno e um óleo do tipo MES.

A tabela 2 ilustra as propriedades das composições de borracha curada.

A tabela 3 ilustra os dados de desempenho do pneu-

mático para os pneumáticos P195/65R15 que têm bandas de ro-dagem feita dos compostos de amostra e testados sob condi-ções padrões.

TABELA 1

	Con- trole	Con- trole	Con- trole	Con- trole	
Amostra	1	2	3	4	5
E-SBR ¹	0	0	70	70	0
S-SBR, médio esti- reno ²	70	70	0	0	0
S-SBR, alto estire- no ³	0	0	0	0	70
PBD ⁴	30	30	30	30	30
Óleo DAE ⁵	26,25	0	26,25	26,25	0
Óleo MES ⁶	0	26,25	0	0	26,25
Sílica	86	86	86	86	85
Agentes de Acopla- mento ⁷	13,8	13,8	13,8	13,8	13,6
Ácido Esteárico	3	3	3	3	3
Óxido de Zinco	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Antidegradantes ⁸	3	3	3	3	3
Ceras	1,8	1,8	1,8	1,8	1,5
Aceleradores ⁹	4	4	4	4	3,7
Enxofre	1,4	1,4	1,4	1,4	1,7

¹ Borracha de estireno-butadieno polimerizada em emulsão, cerca de 41 por cento em peso de estireno, do tipo obtenível como 1721 da Dow Chemical Company.

² SE SLR-4610, borracha de estireno-butadieno po-

limerizada em solução, cerca de 26 em peso por cento de estireno, obtido da Dow Chemical Company.

³ SE SRL-6610, borracha de estireno-butadieno polimerizada em solução, cerca de 45 por cento em peso de estireno, obtida da Dow Chemical Company.

⁴ Borracha cis 1,4-polibutadieno, obtida como Bu-dene® 1207 da Goodyear Tire & Rubber Company.

⁵ Óleo de processo altamente aromático.

⁶ SNR Catenex, disponível pela Shell.

⁷ incluindo dissulfeto de bis-(3-trietoxissililpropila) e tetrassulfeto de bis-(3-trietoxissililpropila) (50% ativo) comercialmente disponível pela Degussa sob a designação X50S que é uma mistura 50/50 do tetrassulfeto com negro-de-fumo N330

⁸ tipo fenileno diamina

⁹ sulfenamidas e guanidinas.

TABELA 2

Amostra	1	2	3	4	5
Reômetro (150 °C)					
T ₂₅ (min)	5,3	5,8	5,4	5,4	6,7
T ₅₀ (min)	6,7	7,6	6,5	6,5	8,9
T ₉₀ (min)	13,8	14,6	11,6	11,2	18,4
Torque máx. (dNm)	20,7	20,9	18,1	17,8	22,4
Tensão Deformação					
Resistência à tração (MPa)	16,9	16,1	18,5	18,5	17,7
Alongamento na ruptura (5)	445,7	446,7	591,6	611,7	529,2

Módulo da relação	5,1	4,9	4,3	4,3	4,5
Shore A	65,4	66,8	66,1	66,9	69
Mod. 100% (MPa)	2	2	1,9	1,9	2
Mod. 200% (MPa)	5,3	5,1	4,5	4,3	5
Mod. 300% (MPa)	10,7	10	8,6	8,2	9,5
Rechaço					
23 °C (%)	30,8	32,3	27,1	28,3	21,8
100 °C (%)	61,8	60,1	57	55,6	55,3

TABELA 3

Resistência ao ro- lamento	106	106	100	100	102
Frenagem no molhado	98	97	100	100	107
Dirigibilidade no molhado	99	96	100	100	103

Amostras 1 e 2 normalizadas até a amostra 3; amostra 5 normalizada até a amostra 4.

Os dados apresentados na tabela 2 demonstram que a presente invenção (Amostra 5) combina a vantagem da SSBR alto estireno e óleo MES, tendo um rechaço a 100 °C que é benéfico para a resistência ao rolamento e um baixo rechaço a 23 °C, que é benéfico para a aderência no molhado. A amostra 5 também fornece excelentes valores de resistência à tração sem aumentar os valores de dureza Shore A desejados. Altos valores de resistência à tração indicam propriedades de dirigibilidade benéficas, enquanto altos valores de dureza indicam melhor tração. Os valores de resistência ao rolamento e de dirigibilidade no molhado mostrados na tabela 3 evidenciam adicionalmente a vantagem da amostra 5. A amostra 5 a-

apresenta um excelente balanço de propriedades de resistência ao rolamento e de aderência no molhado, comparadas com os controles.

Embora certas modalidades e detalhes representati-
5 vos tenham sido mostrados com propósito de ilustrar a presente invenção, fica aparente aos especialistas nesta tecnologia que várias alterações e modificações podem ser feitas nela sem fugir do escopo da invenção em questão.

REIVINDICAÇÕES

1. Pneumático **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende um componente que compreende uma composição de borracha, excluindo glicerídeos e factices, que compreende, com
5 base em 100 partes em peso de elastômero (phr);

de 40 a 90 phr de um estireno-butadieno polimerizado em solução que tem um teor de estireno superior a 38 por cento em peso e uma temperatura de transição vítrea de -10 °C a -25 °C;

10 de 10 a 60 phr de pelo menos um elastômero adicional; e

de 10 a 70 phr de um óleo de processo que tem uma temperatura de transição vítrea de -80 °C a -40 °C e um teor de policíclico aromático inferior a 3 por cento em peso, determinado pelo método IP346, em que o dito óleo de processo
15 é do tipo solvato de extração branda (MES).

2. Pneumático, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito óleo de processo é um solvato de extração branda (MES) que tem uma temperatura de
20 transição vítrea em uma faixa de -57 °C a -63 °C.

3. Pneumático, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito óleo de processo não contém mais do que 1 mg/kg de benzo(a)pireno, e não contém mais do que um total de 10 mg/kg de compostos policíclicos
25 aromáticos selecionados de benzo(a)pireno, benzo(e)pireno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(j)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, dibenzo (a,h)antraceno e criseno.

4. Pneumático, de acordo com a reivindicação 1,

CARACTERIZADO pelo fato de que o dito pelo menos um elastô-
mero adicional é selecionado do grupo que consiste de borra-
cha cis 1,4-poliisopreno (natural ou sintética), borracha
3,4-poliisopreno, borracha de estireno/isopreno/butadieno
5 derivada de polimerização em emulsão e solução, borrachas de
estireno/butadieno derivadas de polimerização em emulsão e
solução, borracha de isopreno/butadieno derivada de polime-
rização em emulsão e solução, borracha de estireno/isopreno
derivada de polimerização em emulsão e solução, borrachas
10 cis 1,4-polibutadieno e copolímeros de butadie-
no/acrilonitrila preparados por polimerização em emulsão.

5. Pneumático, de acordo com a reivindicação 1,
CARACTERIZADO pelo fato de que o dito componente é uma cabe-
ça da banda de rodagem, base da banda de rodagem ou costado.

15 6. Pneumático, de acordo com a reivindicação 1,
CARACTERIZADO pelo fato de que a dita composição compreende
de 20 a 50 phr de um óleo de processo que tem uma temperatu-
ra de transição vítrea de -80 °C a -40 °C e um teor de poli-
cíclico aromático inferior a 3 por cento em peso, determinado
20 pelo método IP346.