

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

(21) **PI 1004996-7 A2**



(22) Data de Depósito: 26/11/2010
(43) Data da Publicação: 26/03/2013
(RPI 2203)

(51) *Int.Cl.:*
B29D 30/06

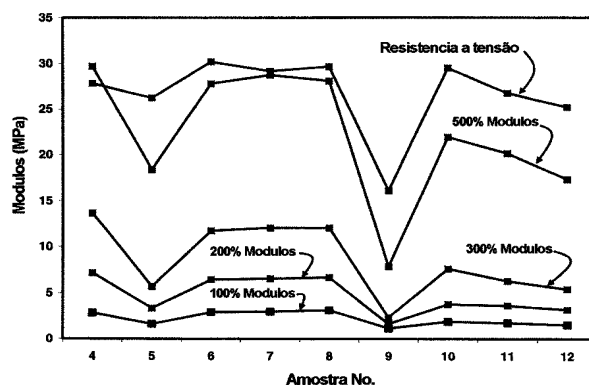
(54) **Título:** PNEU COM COMPONENTE CONTENDO CELULOSE

(30) **Prioridade Unionista:** 08/12/2009 US 12/632.910

(73) **Titular(es):** The Goodyear Tire & Rubber Company

(72) **Inventor(es):** Annette Lechtenboehmer, Claude Ernest Felix Boes, David Andrew Benko, Georges Maarcel Victor Thielen, Hans-Bernd Fuchs, Joseph John Kulig, Klaus Unseld, Maurice Peter Klinkenberg

(57) **Resumo:** PNEU COM COMPONENTE CONTENDO CELULOSE. A presente invenção é dirigida para um método de fabricação de composição de borracha, compreendendo as etapas de mistura de fibras e água para formar uma primeira mistura, mixagem da primeira mistura com látex de elastômero com base em em dieno de modo a formar uma segunda mistura compreendendo fibras de celulose, elastômero e água, e separação das fibras de celulose da água de modo a formar uma batelada mestre de celulose/elastômero.



“PNEU COM COMPONENTE CONTENDO CELULOSE”

Fundamento da Invenção

Em um esforço para incluir recursos renováveis como componentes em pneus, que naturalmente ocorrendo materiais orgânicos foram previamente usados como carregadores nas composições de borrachas de pneus. Contudo, a compatibilidade entre os carregadores orgânicos e a borracha é geralmente pobre, conduzindo a carga de baixo nível devido à dispersão de carregamento pobre e devido à pobre dispersão e também pobre adesão entre a borracha e o carregador. Existe, entretanto, uma necessidade para composições de borracha aperfeiçoada contendo carregadores orgânicos que ocorrem naturalmente.

Sumário da Invenção

A presente invenção é dirigida a um método de fabricação de uma composição de borracha, caracterizada por compreender as etapas de misturar fibras de celulose e água de modo a formar uma primeira mistura; misturando a primeira mistura com um látex de elastômero de base em dieno para formar uma segunda mistura compreendendo fibras de celulose, elastômero e água, e separando as fibras de celulose e o elastômero da água para formar um elastômero/batelada mestre..

Descrição Resumida dos Desenhos

FIG. - 1 é um gráfico de propriedade de tensão para diversas amostras de borrachas.

FIG. - 2 é um gráfico de propriedades de estresse de tensão para diversos tipos de borrachas;.

FIG. - 3 é um gráfico de delta tangente versus tensão para delta versus strain for several rubber samples.diversas amostras de borracha;

Descrição Detalhada da Invenção

Descreve-se um método de fabricação de uma composição de borracha, compreendendo as etapas de mistura de fibras de celulose e água para formar uma primeira mistura com um látex de elastômero com base em dieno aquoso de modo a formar uma segunda misiiitura compreendendo fibras de celulose compreendendo fibras de celulose, elastômero e água, e separando as fibras de celulose e elastômero da agua para formar uma batelada matriz de celulose/elastômero..Em uma primeira etapa, as fibras de celulose e água são misturadas para formar uma primeira mistura. Em uma realização, as fibras de celulose podem ser adicionados com uma pasta aquosa com teores sólidos relativamente altos de fibras. Em uma realização, as fibras de celulose podem ser adicionados como uma pasta aquosa com 5 a 50 por cento em peso de fibras de celulose. As fibras de celulose são misturadas com água suficiente para se obter uma mistura de celulose na água que pode ser misturada com um látex elastômero.

Em uma segunda etapa, a primeira mistura de fibras de celulose e água é misturada com um látex de elastômero com base em dieno para formar uma segunda mistura para formar uma segunda mistura. A porção de látex combinada com a primeira mistura de fibras de celulose e água de forma a resultar na razão de desejo do elastômero para celulose no final de batelada. Látex de elastômero com base em dieno inclui látex de 5 borracha natural, látex poliisopreno, látex de borracha estireno-butadieno, látex de borracha, látex polibutadieno, látex de borracha nitrila e outros.

Em uma terceira etapa, a água é separada da segunda mistura contendo a fibra de celulose, elastômero e água para obter a batelada final de fibras de celulose e elastômero. A 10 separação pode ser feita usando-se qualquer das várias técnicas conforme sejam conhecidas na arte, incluindo, porém não se limitando a filtração, centrifugação e secagem.

O elastômero/batelada de celulose é usada em composição de borracha. E uma realização a composição de borrachainclui elastômero e celulose de uma batelada, e outros aditivos conforme são descritos a seguir:

15 A composição de borracha desta forma inclui uma fibra de celulose. Por fibra de celulose, quer se entender que a celulose no mesmo está substancialmente livre de lignina. Conforme aqui descrito, o termo "fibra de celulose" é pretendido excluir aqueles materiais celulósicos contendo porções expressivas de lignina, como fibra de Madeira. Em uma realização, a fibra de celulose de 95 a 99,5 por cento de celulose.

20 Em uma realização, a fibra de celulose tem um comprimento medio de de 15 a 25 microns. Em uma realização, a fibra de celulose tem um comprimento médio de 14 a 20 microns. Em uma realização, a fibra de celulose tem uma espessura media de 10 a 20 microns. Em uma realização, a fibra de celulose tem uma espessura media de 12 a 18 microns.

25 Em uma realização, a fibra de celulose é uma celulose tendo um diâmetro variando de 1 a 4000 nanômetros. Em uma realização, a fibra de celulose é uma celulose tendo um diâmetro variando de 1 a 1000 nanômetros. Em uma fibra de celulose é uma celulose tendo um diâmetro variando de 5 a 500 nanômetros..

30 Fibra de celulose adequada está disponível comercialmente pela J. Rettenmaier & Söhne GmbH como Arbocel® Arbocel Nano Disperse Celulose MH 40-10 (10 por cento em sólidos de peso) ou MH 40-40 (40 por cento em sólidos de peso).

Em uma realização, de 1 a 10 phr de um aditivo eficaz em acoplar a celulose à borracha pode ser adicionada durante a mixagem da primeira mistura.

35 Em uma realização, a fibra de celulose está presente na composição de borracha em uma concentração variando de 1 a 30 partes em peso por 100 parts em peso de elastômero com base em dieno (phr). Em ainda outra realização, a fibra de celulose está presente na composição de borracha variando de 5 a 25 partes em peso por 100 partes em

peso do elastômero com base em dieno. Em outra realização a fibra de celulose está presente na composição de borracha em uma concentração variando de 10 a 20 partes em peso por 100 partes em peso do elastômero com base em dieno (phr).

A composição de borracha pode ser usada com borrachas ou elastômeros contendo insaturação olefinica . As frases “borracha ou elastômero contendo insaturação olefinica” ou “ elastômero baseado em dieno” são pretendidos em incluir ambas as naturais borrachas e suas várias formas brutas e reclamadas, assim como várias borrachas sintéticas. Na descrição da presente invenção, os termos “borracha” e “elastômero” podem ser usados intercambiavelmente, exceto se de outra forma prescrito. Os termos “composição de borracha”, “borracha composta” e “composto de borracha” são usados intercambiavelmente para referirem-se à borracha que tenha sido misturada ou mixada com vários ingredientes e materiais e estes termos são bem conhecidos por aqueles que têm habilidade na mistura de borracha ou na arte de composição de borracha. Polimeros sintéticos representativos são os produtos de homopolimerização de butadieno e seus homologos e derivados, por exemplo, metilbutadieno, dimetilbutadieno e pentadieno bem como copolimeros tais como aqueles formados a partir do butadiene ou seus homologos ou derivados com outros monômemros insaturados. Dentre os últimos estão acetileno, por exemplo vinil acetileno, olefinas, por exemplo isobutieno que se copolimeriza com isopreno para formar borracha butila, compostos de vinil, por exemplo, ácido acrílico, acrilonitrila (que polimeriza com butadiene para formar NBR), ácido metacrílico e estireno, o último composto polimerizando de modo a formar SBR, assim como esterres de vinil e vários aldeídos insaturados, cetonas e éteres, por exemplo acroleína, cetona isopropenil metal. Exemplos específicos de borrachas sintéticas incluem neopreno (policloropreno), polibutadieno (incluindo cis-1,4-polibutadieno), polisoprene (incluindo cis-1,4-poliisopreno), borracha butil, borracha halobutila do tipo como borracha clorobutila ou borracha bromobutila, borracha estireno/isopreno/butadieno, copolimeros de 1,3-butadieno ou isopreno com monômemros do tipo como estireno, acrilonitrila e metil metacrilato, assim como etileno/propileno terpolímeros, também conhecido como monômemros dieno/propileno/etileno (EPDM), e de modo particular, terpolimeros diciclopentadieno/etileno/propileno.

Exemplos adicionais de borrachas que podem ser usadas incluem alcóxi-silil e polimeros polimerizados de solução de extremidade funcionalizada (SBR, PBR, IBR and SIBR), polimeros estrelado ramificado de estanho acoplado. Os elastômeros ou as borrachas preferidas (natural ou sintéticas). Polibutadieno e SBR.

Em um aspecto a borracha é preferivelmente de menos que dois das borrachas de base em dieno. Por exemplo, uma combinação de duas ou mais borrachas é preferido tal como borracha de cis 1,4-poliisopreno (natural or sintética, embora natural seja preferida) borracha de 3,4-poliisopreno, borracha de estireno/isopreno/butadienior, emulsão e solução

de polimerização derivada de borrachas de estireno/butadieno, borrachas de cis 1,4-polibutadieno e polimerização de emulsão preparada de copolímeros de butadieno/acrilonitrila.

5 Em um aspecto da presente invenção, uma polimerização de emulsão derivada de estireno/butadieno (E-SBR) pode ser usada tendo um teor relativamente convencional de cerca de 20 a cerca de 28 por cento de estireno de ligação ou, para algumas aplicações, um E-SBR tendo um meio para teor de estireno relativamente alto, nomeadamente, um teor de estireno de ligação de cerca de 30 a cerca de 45 por cento.

10 Por polimerização de emulsão preparada E-SBR, quer dizer estireno e 1,3-butadieno são copolimerizados como uma emulsão aquosa. Estes tipos são bem conhecidos por aqueles versados na técnica. O teor de estireno ligado pode variar, por exemplo, de cerca de 5 a cerca de 50 por cento. Em um aspecto, o E-SBR pode também conter acrilonitrila para formar uma borracha terpolímera, como E-SBAR, em quantidades, por exemplo, de cerca de 2 a cerca de 30 em peso percentual de acrilonitrila de ligação no terpolímero.

15 A polimerização de emulsão preparada de borrachas de copolímeros estireno/butadieno/acrilonitrila contendo cerca de 2 a cerca de 40 em peso percentual de acrilonitrila de ligação no copolímero são também contempladas como borrachas com base em dieno para uso na presente invenção.

20 A polimerização de solução preparada SBR (S-SBR) de forma geral tem um teor de estireno de ligação na faixa de cerca de 5 a cerca de 50, preferivelmente de cerca de 9 a cerca de 36 por cento. O S-SBR pode ser convenientemente preparado, por exemplo por catalisação de lítio orgânico na presença de um solvente hidrocarbono orgânico.

25 Em uma realização, a borracha cis 1,4-polibutadieno (BR) pode ser usada. Este tipo de BR pode ser preparada, por exemplo, por polimerização de soluções orgânicas de 1,3-butadieno. O BR pode ser convenientemente caracterizada, por exemplo, por ter pelo menos 90 por cento de teor de cis 1,4.

A borracha natural de cis 1,4-poliisopreno e cis 1,4-poliisopreno são bem conhecidas por aqueles que têm habilidade na técnica de borrachas.

30 O termo "phr" conforme aqui usado, e de acordo com as práticas convencionais, refere-se a "parte em peso de um material respectivo por 100 partes por peso de borracha ou elastômero.

35 A composição de borracha pode também incluir algo acima de 70 phr do óleo de processamento. Óleo de processamento pode ser incluído na composição de borracha conforme um óleo de extensão tipicamente para estender elastômeros. Óleo de processamento pode também ser incluído na composição de borracha pela adição do óleo diretamente durante a composição da borracha. O óleo de processamento usado pode

incluir ambos os óleos de estensão presentes nos elastômero e o óleo de processo adicionado durante a composição. Óleos de processos adequados incluem varios óleos que são conhecidos na técnica, incluindo óleos aromáticos, parafinicos, naftênicos, óleos vegetais, e óleos PCA baixos, tais como MES, TDAE, SRAE e óleos naftênicos pesados.

5 Óleos PCA baixos adequados incluem aqueles tendo um teor aromático policíclico de menos que 3 por cento conforme determinado pelo método IP346. Procedimentos para o método IP346 podem ser encontrado no Standard Methods for Analysis & Testing of Petroleum and Related Products and British Standard 2000 Parts, 2003, 62a. edição, publicada pelo Institute of Petroleum, Reino Unido.

10 A composição de borracha pode incluir de cerca de 10 a cerca de 150 sílica. Em outra realização, de 20 a 80 phr of sílica pode ser usado.

Os pigmentos de sílica comumente empregados que podem ser usados nos compostos de borracha incluem (sílica) pigmentos silicatos precipitados e pirogenicos convencionais. Em outra realização, sílica precipitada é usado. Os pigmentos silicatos
15 convencionais empregados na presente invenção são sílicas precipitados, tais como, por exemplo, aqueles obtidos pela acidificação de silicato solúvel, por exemplo silicato de sódio, ion de um solúvel.

Estes sílicas convencionais podem ser caracterizado, por exemplo, por ter uma área de superfície BET, conforme mensurado usando gás de nitrogênio. Em uma realizaçã,
20 a superfície BET conforme medido usando gás de nitrogenio. Em uma realização, a área de superfície BET pode estar na faixa de cerca de 40 a cerca de 600 metros quadrados por grama. Em outra realização, a área de superfície BET pode estar na faixa de cerca de 80 a cerca de 300 metros quadrados por grama. O método BET de mensuração de área de superfície está descrito no Journal of the American Chemical Society, Volume 60, Pag. 304
25 (1930).

A sílica convencional pode também ser caracterizado por ter um valor de absorção de dibutilftalato (DBP) na faixa de cerca de 100 a cerca de 400, alternativamente de cerca de 150 a cerca de 300.

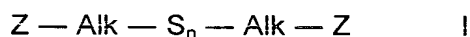
A sílica convencional pode ser esperada para ter uma tamanho de particular último
30 medio, por exemplo, na faixa de 0.01 a 0.05 micron conforme determinado pelo microscopio eletrônico, embora as partículas de sílica possam ser ainda menores, ou possivelmente maiores em tamanhos.

Várias sílicas comercialmente disponíveis podem ser usadas, tais como, somente por exemplo aqui, sem limitação, sílicas comercialmente disponíveis de PPG Industries sob
35 a marca registrada Hi-Sil com as designações 210, 243, etc; sílicas disponíveis pela Rhodia, com, por exemplo, as designações de Z1165MP e Z165GR e sílicas disponíveis pela Degussa AG com, por exemplo as designações VN2 e VN3, etc.

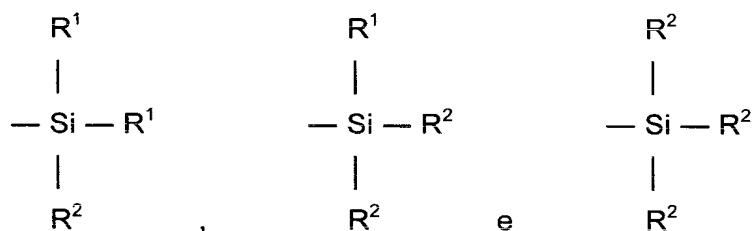
Comumente empregado carbonos negros podem ser usados como carregadores convencionais em uma quantidade variando de 10 a 150 phr. Em outra realização, de 20 a 80 de negro de fumo pode ser usado. Exemplos representativos de tais carbonos negros incluem N110, N121, N134, N220, N231, N234, N242, N293, N299, N315, 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. Estes carbonos negros têm absorções de iodo variando de 9 a 145 g/kg e de número DBP variando de 34 to 150 cm³/100 g.

Outros filtros podem ser usados nas composições de borracha incluindo, porém não se limitando a carregadores particulados incluindo polietileno de peso molecular ultra alto (UHMWPE), geis de polímero particulado reticulado incluindo porém não se limitando a aqueles descritos nas Patentes Norte-Americanas de números 6,242,534; 6,207,757; 6,133,364; 6,372,857; 5,395,891; ou 6,127,488, carregadores de composto de amido plasticizado incluindo porém não limitado àquele descrito ao que foi descrito na Patente Norte-Americana número 5,672,639. Estes outros carregadores podem ser usados em uma quantidade variando de 1 to 30 phr.

Em uma realização a composição de borracha pode conter enxofre convencional contendo composto organosilicon. Exemplos de enxofres contendo organosilicon são os da fórmula:

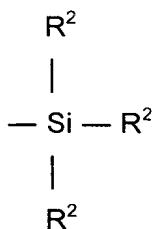


em que Z é selecionado do grupo consistindo de



Onde R¹ é um grupo alquila de 1 a 4 átomos de carbono, ciclohexila ou fenila; R² é alcoxi 1 a 8 átomos de carbono, ou cicloalcóxi de 5 a 8 átomos de carbono. Alquil é um hidrocarbono divalente de 1 a 18 átomos de carbono e um número inteiro de 2 a 8.

Em uma realização, o enxofre contendo compostos organosilicon são 3,3'-bis(trimetoxi ou trietoxi sililpropil) polisulfetos. Em uma realização, o enxofre contendo compostos organosilicon compounds são 3,3'-bis(trietoxisililpropila) disulfeto e/ou 3,3'-bis(trietoxisililpropila) tetrasulfeto. Contudo m de acordo com as formulas I, Z podem ser



Onde R^2 é um alcóxi de 2 a 4 átomos de carbono, alternativamente 2 átomos de carbono; alk é um hidrocarboneto divalente de 2 a 4 átomos de carbono, alternativamente com 3 átomos de carbono, e n é um número inteiro de 2 a 5, alternativamente de 2 ou 4.

Em outra realização, enxofre adequado contendo organosilicon incluem compostos descritos nas Patentes Norte-Americanas de número 6,608,125. Em outra realização o enxofre contendo compostos organosilicon compounds inclui 3-(octanoiltio)-1-propiltrietoxiysilano, $CH_3(CH_2)_6C(=O) -S-CH_2CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$, que está disponível comercialmente como NXT™ da Momentive Performance Materials.

Em outra realização, enxofre adequado contendo compostos organosilicon incluem aqueles revelados no Pedido de Publicação de Patente Norte Americana de Número 2003/0130535. Em outra realização, o enxofre contendo composto organosilicon é Si-363 da Degussa.

A quantidade de composto organosilicon contendo enxofre em uma composição de borracha variará dependendo do nível de outros aditivos que sejam usados. De forma geral assim falando, a quantidade do composto variará de 0.5 a 20 phr. Em outra realização, a quantidade variará de 1 a 10 phr.

É prontamente compreendido por aqueles que têm habilidade na presente arte que as composições de borracha seriam compostas por métodos de forma geral conhecidos na arte de composição de borracha, como mistura de várias borrachas constituintes de enxofre vulcanizável com vários materiais aditivos comumente usados tais como, por exemplo, doadores de enxofre, ajudantes de cura, tais como ativadores de retardadores e aditivos de processamento, tais como óleos, resinas, incluindo resinas de colagem e plasticizadores, carregadores, pigmentos, ácidos graxos, óxidos de zinco, ceras, antioxidantes e antiozonizantes e agentes peptizante. Conforme conhecido por aqueles versados na técnica, dependendo do uso pretendido do (borrachas) material de enxofre vulcanizado ou do enxofre vulcanizado, os aditivos mencionados acima são selecionados e comumente usados em porções convencionais. Exemplos representativos de doadores de enxofre incluem enxofre elementar (enxofre livre), uma amina de dissulfeto, polissulfeto polimérico e adutores de olefina de enxofre. Em outra realização, o agente de vulcanização de enxofre é um enxofre elementar. O agente de vulcanização de enxofre pode ser usado em uma porção variando de 0.5 a 8 phr, alternativamente com uma faixa de 1.5 a 6 phr. Quantidades típicas de resinas colantes, se usadas, compreendem de cerca de 0.5 a cerca de 10 phr, comumente em cerca de 1 a cerca de 5 phr. Porções típicas de ajudantes de processamento compreendem cerca de 1 a cerca de 50 phr. Porções típicas de antioxidantes compreendem cerca de 1 a cerca de 5 phr. Antioxidantes representativos podem ser, por exemplo, difenil-p-fenilenediamina e outros, tais como, por exemplo, aqueles descritos em/no Manual de Borracha Vanderbilt (1978), Pags. 344 ate 346. Porções típicas dos antiozonicos

compreendem cerca de 1 a 5 phr. Quantidades típicas de ácidos graxos, se usados, que podem incluir ácido esteárico compreendem cerca de 0.5 a cerca de 3 phr. Porções típicas de óxido de zinco compreendem de cerca de 2 a cerca de 5 phr. Quantidades típicas de ceras compreendem de cerca de 1 a 5 phr. Ceras microcristalinas são frequentemente usadas. Porções típicas de peptizadores compreendem de cerca de 0,1 a 1 phr. Peptizadores típicos podem ser por exemplo, pentaclorotiofenol e dissulfeto de dibenzamidodifenil.

Aceleradores são usados para controlar o tempo e/ou temperatura requerida para vulcanização e para aperfeiçoar as propriedades do vulcanizado. Em outra realização um sistema de acelerador simples pode ser usado, isto é, acelerador primário. Os aceleradores primários podem ser usados em porções totais variando de cerca de 0.5 a cerca de 4, alternativamente de cerca de 0.8 a cerca de 1.5, phr. Em outra realização, combinações de acelerador primário e secundário poderiam ser usados com o acelerador secundário sendo usado em quantidades menores, tais como de cerca de 0.05 a cerca de 3 phr, com o propósito de ativar e de aperfeiçoar as propriedades do vulcanizado. Combinações destes aceleradores poderiam ser esperados de modo a produzir um efeito sinérgico nas propriedades finais são algo melhores que aquelas produzidas por uso indistinto do acelerador isolado. Adicionalmente, acelerador de ação demorada podem ser usados que não sejam afetados pelas temperaturas de processamento normal porém produzem uma cura satisfatória em temperatura de vulcanização ordinária. Retardadores de vulcanização poderiam também ser usados. Modelos adequados de aceleradores que podem ser usado na presente invenção são aminas, dissulfetos, guanidinas, tioureias, tiazolas, tiuramas, sulfanamidas, ditiocarbamatos e xantanas. Em uma realização, o acelerador primário é uma sulfanamida. Se um segundo acelerador for usado, o acelerador secundário pode ser uma guanidina, ditiocarbamato ou composto tiurama.

A mixagem da composição de borracha pode ser complementada por métodos conhecidos por aqueles versados na técnica. Por exemplo, os ingredientes são tipicamente misturados em pelo menos dois estágios, nomeadamente, em pelo menos um estágio não produtivo seguido por um estágio de mixagem produtivo. Os curativos finais incluindo agentes de vulcanização de enxofre são tipicamente misturados no estágio final que é convencionalmente chamado estágio de mixagem "produtivo" em que a mixagem ocorre em uma temperatura derradeira, mais baixa que a temperatura de mixagem que as do estágio de mixagem não produtiva precedente. Os termos estágios de mistura "não produtivo" e "produtivo" são bem conhecidos por aqueles que têm habilidade na técnica de mistura de borracha.. A composição de borracha pode ser submetida a uma etapa de mistura termomecânica. A etapa de mixagem termomecânica de forma geral compreende um trabalho mecânico em um misturador ou extrusor, por um período de tempo adequado

com o proposito de produzir uma temperatura de borracha entre 140°C e 190° C. A duração apropriada do trabalho termomecanico varia conforme a função das condições de operação, e o volume e natureza dos components. Por exemplo, o trabalho termomecanico pode ser de 1 a 20 minutos.

5 As composições de borracha podem ser incorporadas em uma variedade de componentes de borracha do pneu. Por exemplo, os componentes de borracha pode ser um trilho (incluindo um trilho de cobertura um trilho de base), parede lateral, ápice, besouro, inserto de parede lateral, revestimento de fio ou alinhamento interno. Em outra realização, o componente é um trilho.

10 O pneu da presente invenção pode ser pneu de carro de corrida, pneu de carro de passageiro, pneu de aeronave, agrícola, movedor de terra, fora de Estrada, pneu de caminhão e outros. Em outra realização, o pneu é um pneu de veiculo de passageiro ou pneu de caminhão. O pneu pode também ser um radial ou diagonal.

A vulcanização do conjunto pneumatico de acordo com a presente invenção é
15 geralmente realizado em temperatura convencional variando de 100°C a 200°C. Em outra realização, a vulcanização é conduzida em temperatura variando de 110°C a 180°C. Qualquer dos processos de vulcanização podem ser usados tal como aquecimento em pressão ou moldagem, aquecimento com vapor super aquecido ou ar quente. Tais pneus podem ser construídos, moldados e curados por varios métodos que são conhecidos e
20 estarão prontamente aparentes àqueles versados no assunto. A invenção é adicionalmente ilustrada pelos exemplos não limitativos que segue:

Exemplo 1

No presente exemplo, o método de combinar 10 por cento em peso de fibra de celulose de dispersão aquosa com um látex de elastômero para preparar 15 phr de mistura
25 de elastômero de celulose é ilustrado. Na primeira etapa, 400 g de uma pasta de celulose (Arbocel Nano Disperse Celulose MH 40-10, da J. Rettenmaier & Sohne) contendo 10 por cento em peso de sólidos foi diluído com 400 g de água. A mistura foi agitada por 30 minutos, com um pH de 5.2. Na etapa de mistura separada, 430 g de látex de borracha natural de alta amonia contendo 61.9 por cento em peso de sólidos em pH 10.3 foi diluído
30 com 430 g de água e 5 g de um 50 por cento em peso de antioxidante fenol dificultado (Bostex 24). A mistura de látex foi agitada por 25 minutos. Subsequentemente, a mistura de látex foi transferida para um recipiente com 36 g de água de enxague, seguido por uma adição da mistura de celulose por algo de 1 minuto com 123 g água de enxágue, com agitação continua. O látex combinado e a dispersão de celulose foi agitada por 15 minutos.

35 A dispersão de celulose de látex foi secada através da aplicação de 50 a 100 g de porções em um moinho quente (tambor de secagem) em 141°C. Amostras de celulose/borracha de aproximadamente 30 g foram coletadas e as bordas de faca. Cada

amostra foi secada pela passagem através do moinho 5 vezes. Um total de 289 g foi coietado (rendimento teorico rendeu 307 g, 95 por cento de recuperação). O teor de umidade final foi de 0.57 por cento com uma viscosidade Mooney viscosity MS(1+4) de 60.3 e Tg de -62.2°C. As amostras foram estabilizadas com 0.5 phr do Bostex 24. Este produto está

5 referido como Amostra 1.

Exemplo 2

O procedimento do Exemplo 1 foi repetido, exceto pelo uso de 400 g de 40 por cento em peso da fibra de celulose de dispersão aquosa (Arbocel Nano Disperse Celulose MH 40-40, da J. Rettenmaier & Sohne) ao invés dos 10 por cento em peso de

10 material. Todas as porções dobraram para render 578 g de 15 phr de celulose em elastômero com um teor de umidade final de 0.43 por cento, um Mooney MS(1+4) de 75.1 e Tg de -62.1°C. Este produto é referido como a Amostra 2.

Exemplo 3

O procedimento do Exemplo 2 foi repetido para adição de 1 phr de ácido

15 ditiopropionico 3,3'- O rendimento foi de 567 g de 15 phr celulose e 1 phr ácido ditiopropionico 3,3' em elastômero com um teor de umidade final de 1.31 por cento Mooney MS(1+4) de 70.6 e Tg de 62.1°C. Este produto está referido como a Amostra 3.

Exemplo 4

Neste exemplo, o efeito de combinar as amostras dos Exemplos 1, 2 e 3 em

20 compostos de borracha está ilustrado. Nove compostos de borracha foram preparados seguindo a receita na Tabela 1, com todas as porções mostradas em phr, usando-se procedimentos de mistura de duas etapas com uma etapa de mistura de não produção em um Brabender Plasticorder e curado a 10 min a 150°C, proximo a t_{90} . A amostra 4 foi um controle com nenhuma celulose adicionada. As amostras 9 e 10 foram comparativas,

25 contendo uma celulose tendo um diametro mais largo. As amostras de 5 até 8 e 11 e 12 continham as amostras dos Exemplos 1, 2 ou 3 e são representativas da presente invenção.

As amostras foram testadas pelas propriedades viscoelasticas usando-se RPA. "RPA" refere-se a Analisador de Processo de Borracha (Rubber Process Analyzer) como RPA 2000™ instrumento pela Alpha Technologies, antecedentemente Flexsys Company e

30 anteriormente Monsanto Company. Referencia a um instrumento RPA 2000 pode ser encontrada nas seguintes publicações: H. A. Palowski, et al, Rubber World, Junho 1992 e Janeiro 1997, assim como Rubber & Plastics News, Abril 26 e May 10, 1993.

Os resultados do teste de "RPA" na Tabela 2 estão reportados como sendo dos dados obtidos em 100°C em um modo de cisalhamento numa frequencia de 1 hertz e em

35 valores de cepas dinamicas reportadas . As propriedades de tensão foram também mensuradas e reportadas na Tabela 2.

Um gráfico de propriedades de tensão é dado na Figura 1. Um gráfico de

propriedades de estresse de tensão para as amostras de 4 até 12 é dado na Figura 2. Um gráfico de delta tan versus tensão para amostras 4 até 12 é dado na Figura 3.

Tabela 1

<u>Amostra no.</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>
Tipo	cont	inv	inv	inv	inv	comp	comp	inv	inv
<u>Etapas de</u> <u>Mistura Não</u> <u>Produtiva</u>	<u>100</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>100</u>	<u>100</u>	<u>0</u>	<u>0</u>
Amostra 1 ¹	<u>0</u>	<u>115</u>	<u>115</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>
Amostra 2 ²	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>115</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>115</u>	<u>0</u>
Amostra 3 ³	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>115</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>115</u>
Negro de fumo	<u>45</u>	<u>0</u>	<u>30</u>	<u>30</u>	<u>30</u>	<u>0</u>	<u>30</u>	<u>0</u>	<u>0</u>
Celulose ⁴	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>15</u>	<u>15</u>	<u>0</u>	<u>0</u>
Antidegradante ⁵	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>1</u>
Oxido de Zinco	<u>5</u>	<u>5</u>	<u>5</u>	<u>5</u>	<u>5</u>	<u>5</u>	<u>5</u>	<u>5</u>	<u>5</u>
Ácido Estearico	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>2</u>
<u>Etapas de</u> <u>Mistura</u> <u>Produtiva</u>									
Enxofre	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>2</u>
Acelerador ⁶	<u>1,1</u>	<u>1,1</u>	<u>1,1</u>	<u>1,1</u>	<u>1,1</u>	<u>1,1</u>	<u>1,1</u>	<u>1,1</u>	<u>1,1</u>

¹ Produto do Exemplo 1, 15 phr de celulose em borracha natural

² Produto do Exemplo 2, 15 phr celulose em borracha natural

³ Produto do Exemplo 3, 15 phr celulose com 1 phr de ácido 3,3' ditiopropionico em borracha natural;

⁴ Arbocel 600-10 TG, da J. Rettenmaier & Sohne

⁵ Tipo diamina para-fenileno

⁶ Tipo sulfenamida

Tabela 2

Amostra No.	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<u>RPA2000</u>									
Teste: @ 100°C, Frequencia =11 Hz, Varred. de Tensão 0.7/1.0/2.0/3.1/5.0/7.0/10.0/14.0									
G', 1 % tensão, MPa	<u>3,06</u>	<u>0,67</u>	<u>1,41</u>	<u>1,38</u>	<u>1,5</u>	<u>0,66</u>	<u>1,7</u>	<u>0,67</u>	<u>0,71</u>
G', 5 % tensão, MPa	<u>2,21</u>	<u>0,66</u>	<u>1,25</u>	<u>1,23</u>	<u>1,35</u>	<u>0,65</u>	<u>1,41</u>	<u>0,65</u>	<u>0,7</u>
G', 10% tensão, MPa	<u>1,89</u>	<u>0,66</u>	<u>1,14</u>	<u>1,14</u>	<u>1,23</u>	<u>0,65</u>	<u>1,27</u>	<u>0,65</u>	<u>0,7</u>
Tanδ, 10% tensão	<u>0,117</u>	<u>0,017</u>	<u>0,069</u>	<u>0,062</u>	<u>0,062</u>	<u>0,014</u>	<u>0,081</u>	<u>0,018</u>	<u>0,018</u>
<u>Tensão Fria D53504</u>									
Cura: Melhor 150°C; Teste @ 23°C, Velocidade de Extração=20 Cm/Min									
Along. na Ruptura,%	<u>499</u>	<u>577</u>	<u>532</u>	<u>523</u>	<u>510</u>	<u>607</u>	<u>580</u>	<u>554</u>	<u>590</u>
100% Mod.,Mpa	<u>2,9</u>	<u>1,6</u>	<u>2,9</u>	<u>3,0</u>	<u>3,1</u>	<u>1,1</u>	<u>1,9</u>	<u>1,7</u>	<u>1,5</u>
300% Mod.,MPa	<u>13,7</u>	<u>5,7</u>	<u>11,7</u>	<u>12,0</u>	<u>12,0</u>	<u>2,3</u>	<u>7,6</u>	<u>6,3</u>	<u>5,4</u>
Resist. Tensão,MPa	<u>29,4</u>	<u>26,0</u>	<u>30,4</u>	<u>30,5</u>	<u>28,8</u>	<u>15,6</u>	<u>8,7</u>	<u>25,6</u>	<u>25,7</u>

Conforme visto na Figura 1, os valores de modulos mostram as propriedades de reforço dos compostos de celulose preparados de acordo com a presente invenção: compostos não negros com celulose (Amostras 5 e 11) têm um modulo mais alto e resistencia de tensão mais alta que um com a celulose “bruta” (Sample 9). O mesmo se aplica como verdade a uma etensão menor para as combinações de celulose com negro de fumo amostras 6, 7 and 8 versus Amostra 10)

Este comportamento está confirmado pelas curvas de estresse de tensão conforme mostrado na FIG. -1; observe as diferenças entre as Amostras 5 e 11 versus Amostra 9, e entre 6, 7 e 8 versus Amostra 10. Amostras 6 e 7 contendo 15 phr de celulose e 30 phr negro associado com o comportamento da tensão de estresse do composto do negro total da Amostra 4 com 45 do phr negro. Pelo contraste, a Amostra 10 com 15 phr celulose “bruta” 30 phr negro poderia não ter um comportamento de tensão e estresse muito inferior ao compartamento de tensão de estresse comparado ao controle da Amostra 4.

As histereses, conforme indicado pela medida de tangencia delta usando RPA a 100°C, é inferior para as combinações de negro de fumo/celulose que as combinações de celulose “bruta”/negro de fumo.

Os dados completos indicam que o uso da celulose em borracha mostra um expressivo efeito de reforço, um aumento no modulo e tensão, um efeito positivo na histerese comparado com a celulose “bruta”.

Ainda que determinadas realizações representativas e detalhes tenham sido

mostradas para fins de ilustração da presente invenção, ficará aparente para aqueles versados na presente técnica que várias mudanças e modificações podem ser feitas no mesmo sem que se afaste do espírito e âmbito da presente invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para fabricação de uma composição de borracha, **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender as etapas de:

misturar as fibras de celulose e água para formar uma primeira mistura;

- 5 misturar uma primeira mistura com um látex com base em dieno aquoso para forma uma segunda mistura compreendendo as fibras de celulose, elastômero, e água, e
separar as fibras de celulose da água de modo a formar uma batelada master de elastomer/celulose.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que
10 as fibras de celulose têm um diametro medio de 1 a 4000 nm.

3. Método, de acordo com a reivindicação, **CARACTERIZADO** pelo fato de que as fibras de celulose têm um diâmetro medio de 1 a 1000 nm.

4. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que as fibras de celulose têm um diametro medio de 5 a 500 nm.

- 15 5. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o método adicionalmente compreende a adição de 1 a 10 phr de ácido 3,3' ditiopropiônico à primeira mistura.

6. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a fibra de celulose está presente na batelada de elastômero/celulose em uma concentração
20 variando de 5 a 25 partes em peso por 100 partes em peso de elastômero com base em dieno (phr).

7. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a fibra de celulose tem comprimento médio de 15 a 20 microns.

8. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a
25 fibra de celulose tem um comprimento medio de 15 a 20 microns..

9. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de o elastômero baseado em dieno é selecionado do grupo consistindo de borracha natural, borracha poliisopreno sintetica, borracha polibutadieno e borracha butadiene estireno.

10. Pneu, **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender uma composição de
30 borracha compreendendo uma batelada principal de elastômero/celulose feita por um método conforme definido na reivindicação 1.

FIG. - 1

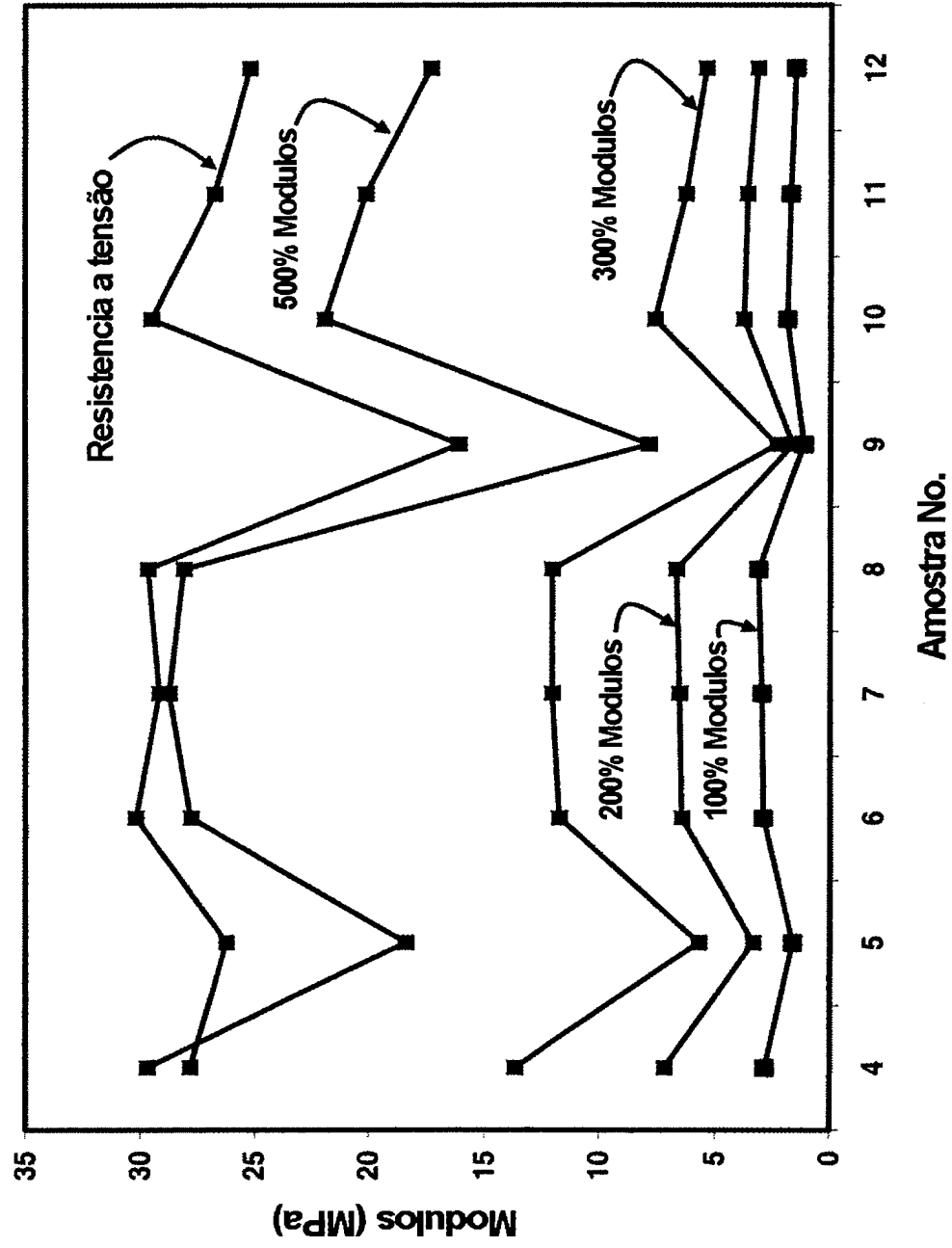


FIG. - 2

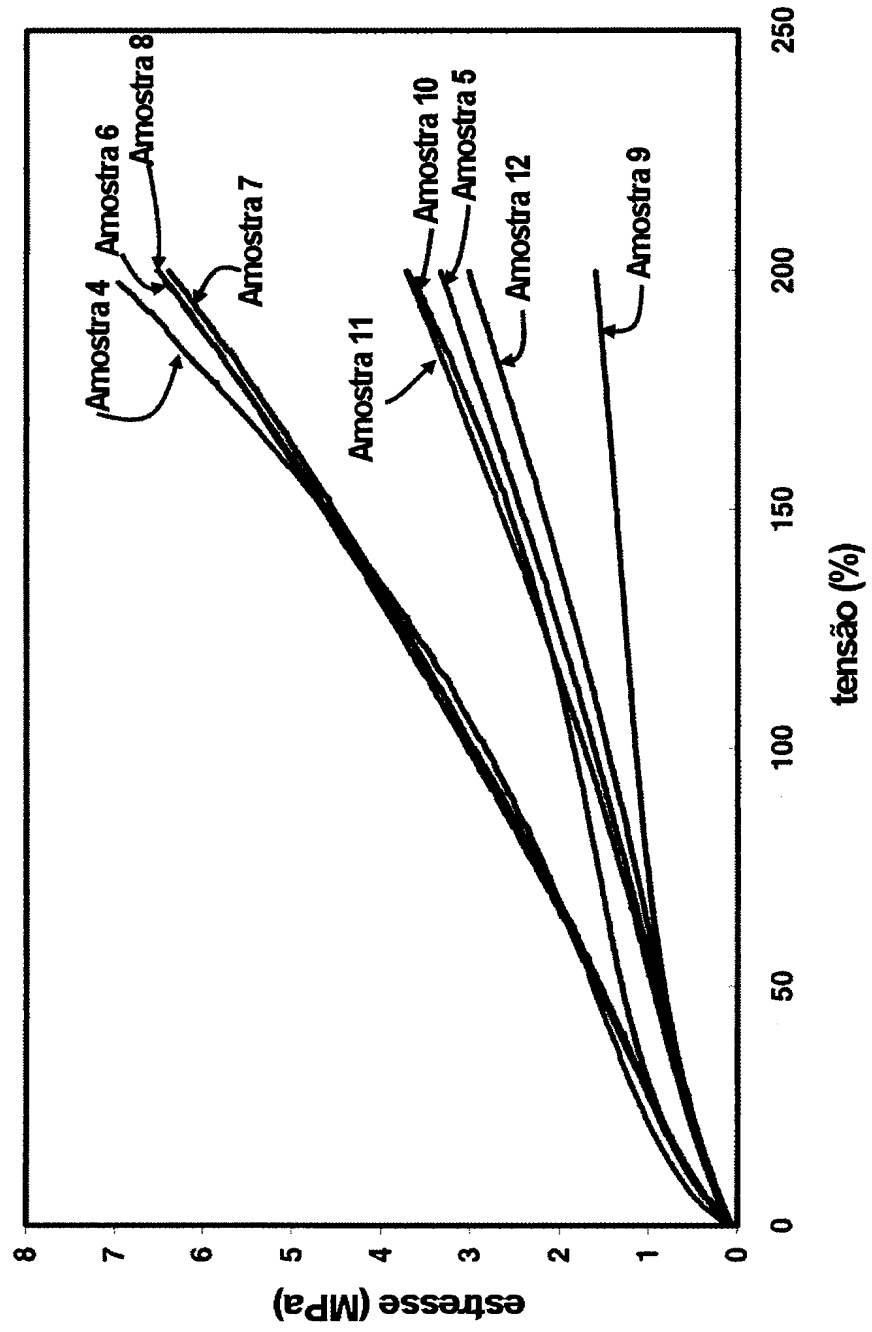
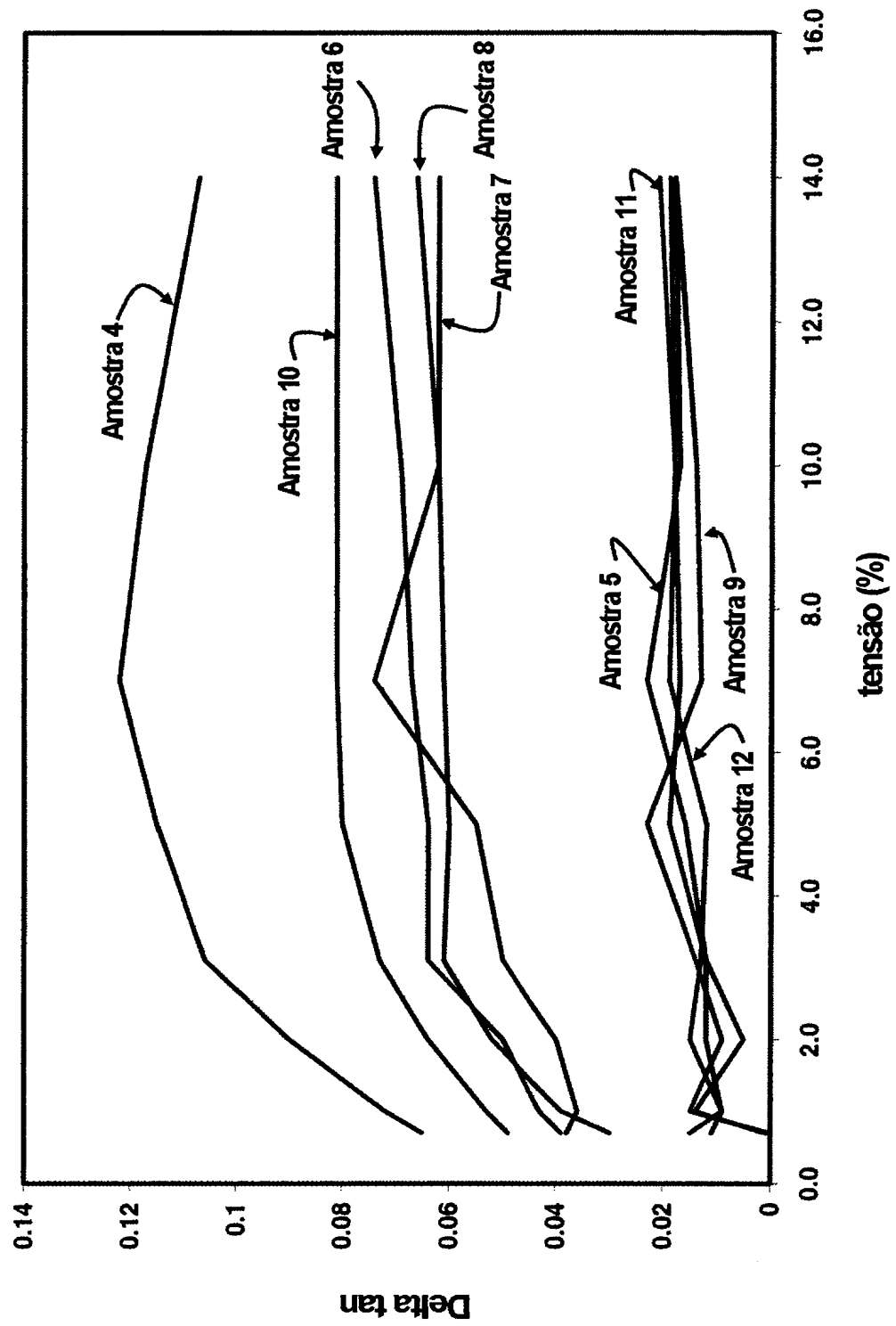


FIG. - 3



RESUMO

“PNEU COM COMPONENTE CONTENDO CELULOSE”

5 A presente invenção é dirigida para um método de fabricação de composição de borracha, compreendendo as etapas de mistura de fibras e água para formar uma primeira mistura, mixagem da primeira mistura com látex de elastômero com base em em dieno de modo a formar uma segunda mistura compreendendo fibras de celulose, elastômero e água, e separação das fibras de celulose da água de modo a formar uma batelada mestre de celulose/elastômero.