



**Assinado
Digitalmente**

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0416763-5

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0416763-5

(22) Data do Depósito: 17/11/2004

(43) Data da Publicação Nacional: 06/03/2007

(51) Classificação Internacional: C08G 8/24; C08L 7/00; C08L 61/06; C08L 61/12.

(30) Prioridade Unionista: US 60/523,333 de 20/11/2003.

(54) Título: RESINAS NOVOLAK, COMPOSIÇÃO, PRODUTO, E, PNEU

(73) Titular: SI GROUP, INC.. Endereço: 2750 Balltown Road Schenectady, New York 12309, ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA(US)

(72) Inventor: SCOTT L. HOWARD; TODD M. AUBE; TIMOTHY EDWARD BANACH; JAMES J. LAMB.

(87) Publicação PCT: WO 2005/052017 de 09/06/2005

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 23/02/2021, observadas as condições legais

Expedida em: 23/02/2021

Assinado digitalmente por:

Liane Elizabeth Caldeira Lage

Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

RESINAS NOVOLAK, COMPOSIÇÃO, PRODUTO, E, PNEU**CAMPO DA INVENÇÃO**

[001] A presente invenção refere-se às resinas novolak preparadas com, dentre outras coisas, um ou mais alquilfenóis. A invenção refere-se adicionalmente às composições compreendendo resinas novolak, tais como composições de borracha, e aos produtos obtidos com as mesmas. Além disso, a presente invenção refere-se a um processo para preparar uma composição de borracha.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] Resorcinol e resinas de resorcinol-formaldeído têm sido usados na indústria de borracha em composições de borracha e adesivos. Contudo, um dos problemas associados ao resorcinol e resinas à base de resorcinol-formaldeído convencionais é o elevado desprendimento de fumaça dessas resinas durante a composição da borracha. Conseqüentemente, a técnica presenciou várias tentativas no sentido de resolver esse problema. Vide, por exemplo, Patente US 5.936.056 e 5.945.500. Contudo, permanece a necessidade de uma resina que tenha níveis aceitáveis de desprendimento de fumaça ou nenhuma fumaça e ainda ofereça satisfatoriamente vantagens que sejam providas pelas resinas convencionais (desprendimento de fumaça).

[003] Resinas de resorcinol e/ou composições de borracha são mencionadas nas Patentes US 4.031.288; 4.167.540; 4.889.891; 5.030.692; 5.206.289; 5.238.991; 5.922.797; 5.936.056; 5.945.500; 6.448.318; e 6.472.457. Todas as onze patentes são incorporadas aqui como referência em sua totalidade.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[004] A presente invenção provê resinas de novolak preparadas com, em relação ao peso total de monômeros fenólicos utilizados na preparação, 1-40% em peso de fenóis tendo um ou mais grupos alquila; isto é, alquilfenóis.

[005] Em uma modalidade, a presente invenção provê resinas novolak preparadas mediante reação:

- (a) 1-30% em peso de um ou mais alquilfenóis;
- (b) 1-25% em peso de resorcinol;
- (c) 45-98% em peso de fenol; e
- (d) um ou mais aldeídos;

em que a percentagem em peso é relativa ao peso total dos componentes (a), (b) e (c).

[006] Além disso, a presente invenção provê composições de borracha compreendendo as atuais resinas novolak.

[007] Adicionalmente, a presente invenção provê um processo para preparar uma composição de borracha. Em uma modalidade, o processo inclui:

- (a) misturar um ou mais óleos e uma ou mais resinas novolak para proporcionar a composição de óleo-novolak; e

- (b) misturar a composição e óleo-novolak com um ou mais compostos de borracha.

[008] Aspectos, vantagens e característica adicionais da presente invenção são apresentados nesse relatório descritivo, e em parte se tornarão evidentes para aqueles versados na técnica ao examinarem o que se segue, ou podem ser aprendidos pela prática da invenção. As invenções reveladas nesse pedido não são limitadas a qualquer conjunto específico, ou combinação, de aspectos, vantagens e características. É considerado que várias combinações dos aspectos, vantagens e características declaradas compõem as invenções reveladas nesse pedido.

DESCRIÇÃO DETALHADA

[009] A presente invenção provê resinas novolak preparadas com, em relação ao peso total de monômeros fenólicos utilizados na preparação, 1-40% em peso de alquilfenóis, por exemplo, 1-30% em peso, 1-20% em peso, ou 5-20% em peso.

[0010] Em uma modalidade, a presente invenção provê resinas novolak preparadas mediante reação:

- (a) 1-30% em peso de um ou mais alquilfenóis (por exemplo, 1-25% em peso, 1-20% em peso, 5-20% em peso, ou 5-

15% em peso);

(b) 1-25% em peso de resorcinol (por exemplo, 1-20% em peso, 5-20% em peso, ou 5-15% em peso);

(c) 45-98% em peso de fenol (por exemplo, 50-90% em peso, 60-90% em peso, 65-90% em peso, ou 70-85% em peso);
e

(d) um ou mais aldeídos;

em que as percentagens em peso são relativas ao peso total dos componentes (a), (b), e (c).

[0011] Alquilfenóis são fenóis tendo um ou mais grupos alquila. Alquilfenóis podem ter grupos alquila nas posições orto, meta, e/ou para do fenol. Em uma modalidade, os alquilfenóis incluem aqueles tendo um grupo alquila ("monoalquilfenóis"). Em uma outra modalidade, os alquilfenóis incluem aqueles tendo dois grupos alquila ("dialquilfenóis").

[0012] Em uma modalidade, os grupos alquila dos alquilfenóis têm pelo menos 4 átomos de carbono, por exemplo, pelo menos 8, pelo menos 12, pelo menos 16, pelo menos 20, ou pelo menos 24 átomos de carbono. Geralmente, os grupos alquila compreenderão menos o que 60 átomos de carbono, por exemplo, menos do que 40, menos do que 35, menos do que 30, ou 28 ou menos átomos de carbono.

[0013] Exemplos de um ou mais aldeídos incluem formaldeído, metilformicel, butilformicel, acetaldeído, propionaldeído, butiraldeído, crotonaldeído, benzaldeído e furfural. Em uma modalidade, o um ou mais aldeídos incluem formaldeído.

[0014] As resinas novolak presentes podem ser preparadas de qualquer maneira adequada. Por exemplo, em uma modalidade, fenóis de não-resorcinol são reagidos em primeiro lugar com um ou mais aldeídos na presença de um catalisador (por exemplo, um catalisador ácido, por exemplo, um catalisador de ácido sulfônico tal como ácido sulfônico de t-tolueno ou ácido dodecilbenzensulfônico) para formar uma primeira resina. Resorcinol e opcionalmente fenóis de não-resorcinol

adicionais podem ser então adicionados à primeira resina, seguido da adição de aldeído adicional.

[0015] Em uma modalidade, resinas novolak presentes compreendem menos do que 5% em peso de resorcinol livre, por exemplo, menos do que 3% em peso, menos do que 1% em peso, menos do que 0,5% em peso, ou aproximadamente 0% em peso.

[0016] Em uma modalidade, as resinas novolak presentes são usadas em composições de borracha, isto é, composições compreendendo um ou mais compostos de borracha. Prr8, as composições de borracha são composições de borracha vulcanizáveis.

[0017] Exemplos de compostos de borracha incluem borrachas sintéticas e borrachas naturais. Polímeros semelhantes à borracha sintética representativa incluem os polímeros de butadieno. Polímeros de butadieno incluem aqueles polímeros que têm propriedades semelhantes a da borracha que são preparados mediante polimerização e butadieno isoladamente ou com um ou mais compostos etilenicamente insaturados, polimerizáveis, tais como estireno, metil estireno, metil isopropil cetona e acrilonitrila. Exemplos adicionais de borrachas sintéticas incluem borrachas de neoprene. Borracha de isobutileno (butil) e borracha de etileno propileno (EPDM) também podem ser empregadas.

[0018] Em uma modalidade, a relação de peso de um ou mais compostos de borracha para resina novolak está na faixa de 99:1 a 90:10, por exemplo na faixa de 99:1 a 95:5.

[0019] Além disso, a composição de borracha pode compreender um doador de metileno. Doadores de metileno adequados incluem, por exemplo, hexametilenotetramina (HMTA), di-, tri-, tetra-, penta-, ou hexa-N-metilol-melamina ou seus derivados esterificados ou parcialmente ou completamente esterificados, por exemplo, hexametoximetilmelamina (HMMM), oxazolidina ou N-metil-1,3,5-dioxazina.

[0020] A composição de borracha desta invenção também pode incluir um ou mais aditivos, por exemplo, aditivos

selecionados ou grupo consistindo em enxofre, negro de fumo, óxido de zinco, sílica, antioxidante, estearatos, aceleradores, um cobalto, e promotores de adesão. Em uma modalidade a composição de borracha é isenta de cobalto.

[0021] Em uma modalidade, a composição de borracha compreende adicionalmente um material de reforço. Exemplos de materiais de reforço incluem náilon, raíom, poliéster, aramida, vidro, aço (latão, zinco ou revestido de bronze) ou outras composições orgânicas e inorgânicas. Esses materiais de reforço podem estar na forma de, por exemplo, filamentos, fibras, cordões ou tecidos.

[0022] Em uma modalidade, a composição de borracha compreende um ou mais óleos. Óleos adequados incluem, por exemplo, óleos minerais e óleos naturalmente derivados. Exemplos de óleos naturalmente derivados incluem, por exemplo, óleo de sebo, óleo de linhaça, e/ou óleo de tungue. Exemplos comerciais de óleos de sebo incluem, por exemplo, SYLFATFA1 da Arizona Chemicals e PAMAK C405 da Hercules Canadá. Em uma modalidade, a composição de borracha compreende em relação ao peso total dos compostos de borracha na composição, menos do que 5% em peso de um ou mais óleos, tal como menos do que 2% em peso, menos do que 1% em peso, menos do que 0,6% em peso, menos do que 0,4% em peso, menos do que 0,3% em peso, ou menos do que 0,2% em peso. Em uma modalidade, a composição de borracha compreende, em relação ao peso total dos compostos de borracha na composição, pelo menos 0,01% em peso de um ou mais óleos, por exemplo, pelo menos 0,05% em peso ou pelo menos 0,1% em peso. A presença de um óleo na composição de borracha pode auxiliar a prover flexibilidade aperfeiçoada da composição de borracha após vulcanização.

[0023] Um aspecto da invenção refere-se a um processo para formar a composição de borracha. Em uma modalidade, o processo de formar a composição de borracha compreende misturar uma ou mais resinas novolak (por exemplo, as resinas novolak descritas acima) com um ou mais óleos (por exemplo,

os óleos descritos acima, tal como os óleos naturalmente derivados descritos acima) para formar uma mistura de óleo-resina novolak, e misturar a mistura de óleo-resina novolak com um ou mais compostos (por exemplo, um ou mais dos compostos de borracha descritos acima). Pré-misturar a resina novolak e óleo antes de combinar os mesmos com os compostos de borracha pode resultar em melhor flexibilidade da composição de borracha após vulcanização e/ou em uma redução de óleo que precisa ser usado.

[0024] Em uma modalidade, a composição de óleo-resina novolak compreende, em relação ao peso total da composição, 0,5-20% em peso de um ou mais óleos, por exemplo, 1-15% em peso ou 2-10% em peso.

[0025] Em uma modalidade, a relação em peso do um ou mais compostos de borracha na composição de borracha para composição de óleo-novolak é de 99:1 a 80:20, por exemplo 98:2 a 90:10.

[0026] As composições de borracha presentes são úteis para fazer (partes de) uma ampla variedade de produtos, incluindo, por exemplo, pneus, mangueiras, correias de força, correias transportadoras, rolos de impressão, saltos de sapato de borracha, solas de sapato de borracha, tapetes de automóvel, abas protetoras de lama para caminhões, revestimentos de moinho de esfera, e molduras de portas e janelas contra intempérie. Em uma modalidade, as composições são usadas para fazer camadas de deslizamento de correia de arame.

[0027] Em uma modalidade preferida, a invenção refere-se a um pneu compreendendo uma resina novolak que contém monômeros fenólicos, em que 1-40% em peso dos monômeros fenólicos na resina são alquilfenóis. A resina novolak pode conter (a) 1-30% em peso de alquilfenóis; (b) 1-25% em peso de resorcinol; (c) 45-98% em peso de fenol; e (d) ou um ou mais aldeídos; em que as percentagens em peso se baseiam no peso total dos componentes (a), (b), e (c). Os grupos alquila nos alquilfenóis podem ser um ou mais grupos alquila C₄-C₆₀ ou

um ou mais grupos alquila $C_{24}-C_{28}$.

EXEMPLOS

[0028] Os exemplos a seguir são fornecidos como modalidades específicas da invenção e para demonstrar a prática e vantagens da mesma. Deve ser entendido que os exemplos são fornecidos como ilustração e não se destinam a limitar o relatório descritivo ou as reivindicações a seguir de qualquer maneira.

Glossário

Abreviação	Ingrediente (Fornecedor)
Borracha	borracha natural "SIR 10" (Astlett Ruber).
N-236	negro de fumo (Degussa).
TMQ	antioxidante de trimetilquinona para fenileno (Uniroyal).
6DDP	antioxidante de diamina (Vanderbilt).
Cobalto	Manobond680Cobalt (OM Group).
Enxofre Cristex	agente de vulcanização de enxofre (Flexsys).
DCBS	diciclobenotiazol sulfonamida (Flexsys).
HMMM	hexametilmtoxiamina "Cyrez 963" (Cytec).
Óleo de sebo	"Sylfat FAI" (Arizona Chemicals).

RESINA 1

[0029] 355g de uma mistura de alquilfenóis tendo grupos alquila na faixa de aproximadamente 24-28 átomos de carbono (LCAP24-28 da Schenectady International), 974g de fenol, e 14g de ácido dodecilbenzeno sulfônico (catalisador) foram carregados em um frasco e misturados enquanto aquecendo o frasco a 90°C. 410g de formaldeído (solução aquosa a 50%) foram então acrescentados lentamente ao frasco enquanto mantendo a temperatura na faixa de 90-100°C. Após conclusão da reação posterior, 355g de resorcinol e 1862g de fenol foram adicionados ao frasco (90°C). 520g de formaldeído foram então adicionados lentamente enquanto mantendo o frasco em 90°C. Após conclusão da reação posterior, 1,8 diazabicyclo

(5,4,0) undeceno-7 ("DBU") foi adicionado para neutralizar a mistura no frasco. A água e o fenol não reagido na mistura foram destilados primeiramente a 170°C e pressão atmosférica e então a 180°C em 74 torr.

[0030] Na carga de alimentação de monômero, as percentagens em peso dos monômeros fenólicos no estoque de alimentação de alimentação de monômero são de aproximadamente 10% de LCAP24-28, 10% e resorcinol, e 80% de fenol, com base no peso total dos monômeros fenólicos. Para o produto final, as percentagens em peso dos monômeros fenólicos são de aproximadamente 20% e LCAP24-28, 20% de resorcinol, e 60% e fenol, com base no peso total dos monômeros fenólicos.

RESINA 2

[0031] 600g de para-t-butil fenol ("pTBP"), 729g de fenol, e 12g de ácido dodecilbenzeno sulfônico (catalisador) foram carregados em um frasco e misturados enquanto aquecendo o frasco a 90°C. 441g de formaldeído (solução aquosa a 50%) foram então lentamente adicionados ao frasco enquanto mantendo a temperatura na faixa de 90-100°C. Após conclusão da reação posterior, 300g de resorcinol e 1380g de fenol foram adicionados ao frasco (90°C). 560g de formaldeído foram então adicionados lentamente enquanto mantendo o frasco em 90°C. Após conclusão da reação posterior, 6g de DBU foram adicionados para neutralizar a mistura no frasco. A água e o fenol não reagido na mistura foram destilados primeiramente a 170°C e pressão atmosférica e então a 180°C em 74 torr.

[0032] A resina novolak obtida por intermédio desse procedimento foi então misturada fundida com 65g de óleo de sebo em uma temperatura na faixa de 140°C-160°C.

RESINA 3

[0033] 526g de para-dodecil fenol ("pDDP"), 1125g de fenol, e 4g de ácido dodecilbenzeno sulfônico (catalisador) foram carregados em um frasco e misturados enquanto aquecendo o frasco a 90°C. 450g de formaldeído (solução aquosa a 50%) foram então lentamente adicionados ao frasco enquanto mantendo a temperatura na faixa de 90-100°C. Após conclusão

da reação posterior, 373g de resorcinol e 1687g de fenol foram adicionados ao frasco (90°C). 795g de formaldeído foram então adicionados lentamente enquanto mantendo o frasco a 90°C. Após conclusão da reação posterior, 2g de DBU foram adicionados para neutralizar a mistura no frasco. A água e o fenol não reagido na mistura foram destilados primeiramente a 170°C e pressão atmosférica e então a 180°C em 74 torr.

[0034] A resina novolak obtida por esse procedimento foi então misturada-fundida com 50g de óleo de sebo em uma temperatura na faixa de 140°C-160°C.

RESINA 4

[0035] A preparação da Resina 3 foi repetida exceto que 373g de pDDP foram utilizados em vez de 526g de pDDP.

RESINA 5

[0036] A preparação da Resina 1 foi repetida. A resina novolak desse modo obtida foi então misturada-fundida com 125g de óleo de sebo em uma temperatura na faixa de 140°C-160°C.

RESINA 6

[0037] A preparação da Resina 3 foi repetida exceto que 750g de pDDP foram utilizados em vez de 526g de pDDP.

RESINA 7

[0038] A preparação da Resina 1 foi repetida, a resina novolak desse modo obtida foi então misturada-fundida com 65g de óleo de sebo em uma temperatura na faixa de 140°C-160°C.

RESINA 8

[0039] A preparação da Resina 1 foi repetida exceto que a quantidade de resorcinol e monômeros LCAP24-28 foi alterada de modo que a percentagem em peso dos monômeros fenólicos, no estoque de alimentação de monômero, é de 15% de LCAP24-28, 5% de resorcinol, e 80% de fenol, com base no peso total dos monômeros fenólicos.

RESINA A

[0040] A Resina A é uma resina de resorcinol-formaldeído comercial contendo aproximadamente 20-25% de resorcinol livre ("B18S" da Indspec). A resina é produzida mediante reação de

formaldeído com resorcinol e destilação da água.

RESINA B

[0041] A Resina B é uma resina de novolak de formaldeído/fenol comercial com óleo de castanha de caju reagido na estrutura principal ("HRJ-11995" da Schenectady International).

RESINA C

[0042] A Resina C é uma resina de formaldeído-resorcinol comercial similar à Resina A, mas contendo entre 10-16% de resorcinol livre ("B19S" da Indspec).

RESINA D

[0043] A Resina D é uma resina de resorcinol-formaldeído comercial contendo baixas quantidades de resorcinol livre ("B20S" da Indspec). Ao fazer a Resina D, estireno é reagido na resina para depurar os monômeros livres.

[0044] Composições de borracha foram preparadas para cada uma das Resinas 3-8 e A-D mediante composição dos seguintes componentes:

Ingrediente	Quantidade (pbw)
Uma das Resinas 3-8, A-D	3
Borracha	100
N-326	55
Óxido de Zinco	8
Ácido Esteárico	1
TMQ	1
6DDP	2
Cobalto	0,5
Enxofre Cristex	5
DCBS	0,8
HMMM	3

[0045] As composições de borracha nas tabelas a seguir são numeradas de acordo com a resina que elas compreendem (por exemplo, "Comp. 3" ou "Composição 3" refere-se à composição de borracha compreendendo a resina 3).

[0046] O primeiro conjunto de dados testa as Composições

3-7 contra as Composições Comparativas A e B (vide abaixo para métodos de teste), com os resultados mostrados na Tabela a seguir.

	Comp. 3	Comp. 4	Comp. 5	Comp. 6	Comp. 7	Comp. A	Comp. B
Viscosidade Mooney inicial em 4 min	95,4 75,1	88,3 67,4	88,5 67,8	91,4 75,4	83,4 67,5	85,5 69,4	89,8 69,1
Cura ODR t1 t90	2,4 7,7	2,8 8,7	2,9 8,8	2,5 7,8	2,8 8,8	2,8 8,3	2,8 8,8
Adesão de Arame carga máxima original carga máxima envelhecida umidade envelhecida (21 dias) banho de sal envelhecido (96h)	154 165 154 130	156 150 137 128	143 152 140 111	158 165 154 127	150 154 129 104	154 155 132 118	148 143 144 118
Dureza Tem. ambiente Shore A 100°C Shore A	85 89	80 84	78 82	87 91	80 83	77 80	80 83
Adesão de Borracha a Borracha	61	127	170	56	208	138	158

MÉTODOS DE TESTE:

Viscosidade Mooney

[0047] A viscosidade Mooney foi determinada de acordo com ASTM D 1646-00, cujo método é incorporado aqui em sua totalidade como referência.

Cura ODR

[0048] Dados de cura ODR foram determinados de acordo com ASTM 2085-01, cujo método é incorporado aqui em sua totalidade como referência. t1 = "tempo para curar para 1%" da cura (minutos). t90 é "tempo para curar para 90%" da cura (minutos).

Adesão de Arame

[0049] Dados de adesão de arame foram determinados de acordo com ASTM D2229-99, cujo método é incorporado aqui em sua totalidade como referência.

Dureza

[0050] Dados de dureza foram determinados de acordo com ASTM D412-98a & D2240-02, cujos métodos são incorporados aqui em sua totalidade como referência.

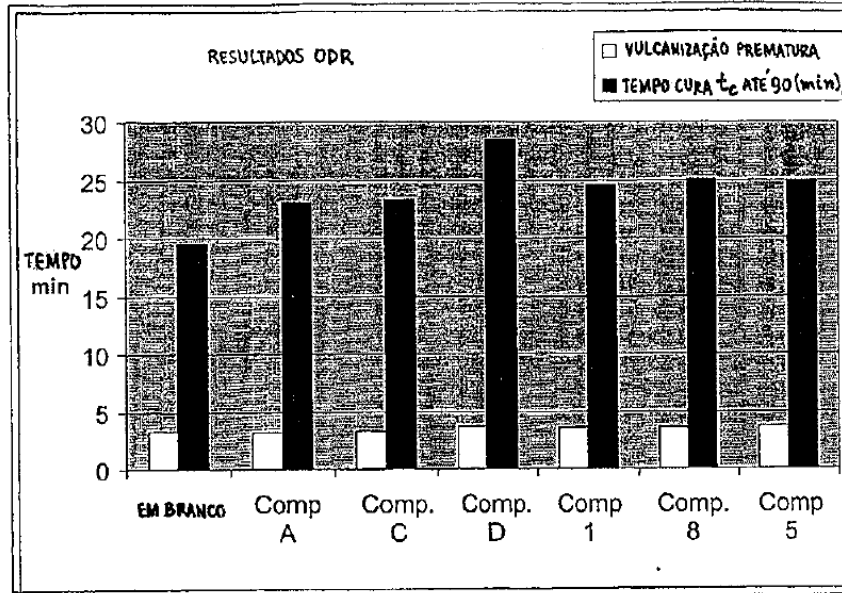
Adesão de Borracha a Borracha

[0051] Dados de adesão de borracha a borracha foram determinados de acordo com ASTM D413-98, cujo método é incorporado aqui em sua totalidade como referência.

[0052] A seguir, as Resinas 1, 5 e 8 (como Composições 1, 5 e 8) foram testadas em relação às Resinas A, C e D (como Composições A, C e D) nos seguintes testes: taxa de cura, dureza, resistência à tração, alongamento, elasticidade, adesão, flexibilidade, resistência e viscosidade. Uma composição "em branco", que contém todos os componentes da composição exceto a resina, também foi incluída com cada um desses testes. Como conhecido por aqueles versados na técnica, uma composição sem o componente de resina deteriorará em elevadas temperaturas, e é, portanto, inaceitável para uso em produtos sob condições de alta temperatura, tal como pneus do tipo comercial. A composição "bruta" foi usada nesses exemplos como uma referência.

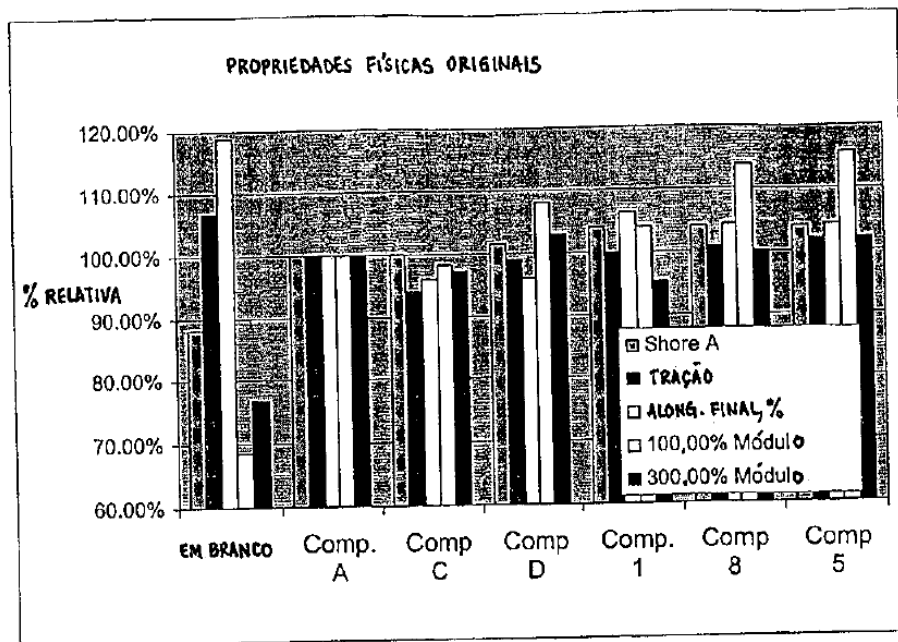
[0053] Os testes a seguir foram realizados pela Akron

Ruber Development Laboratory, Inc. da 2887 Gilchrist oad, Akron, Ohio.

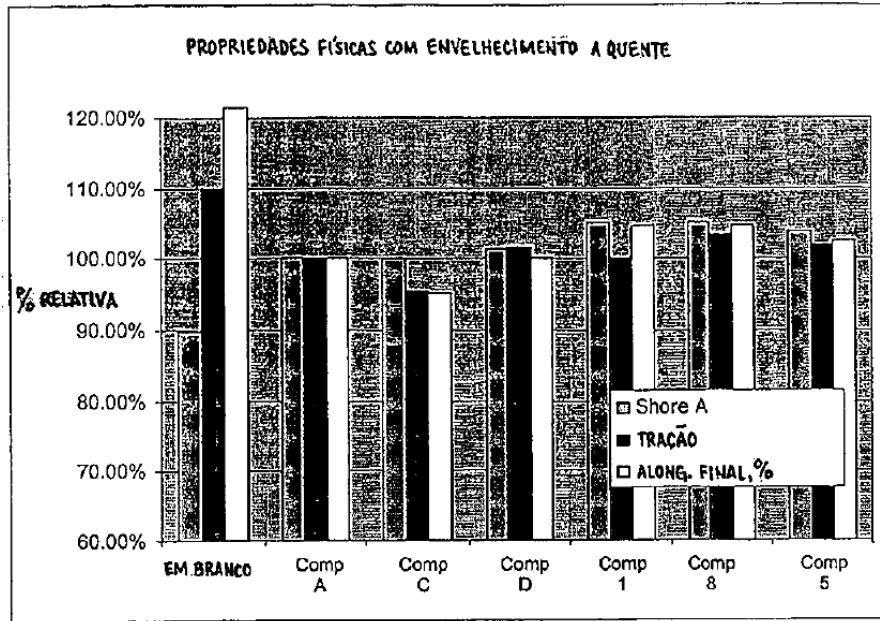


[0054] O primeiro parâmetro de teste é ODR (Reometria de Disco Oscilante). Esse é um teste de taxa de cura com duas taxas diferentes, cura e vulcanização prematura. A cura é o tempo de cura total para um estado de cura especificado, e vulcanização prematura é uma medida de cura direta, que se refere à taxa de cura entre o centro da composição e o exterior da composição. As taxas de cura são testadas de acordo com ASTM D 2084-01 utilizando um Tech Pro TECH ODR a 148.9°C, arco de 3°, 254 cm(faixa de torque), gráfico de 60 minutos, e 1,7 Hz.

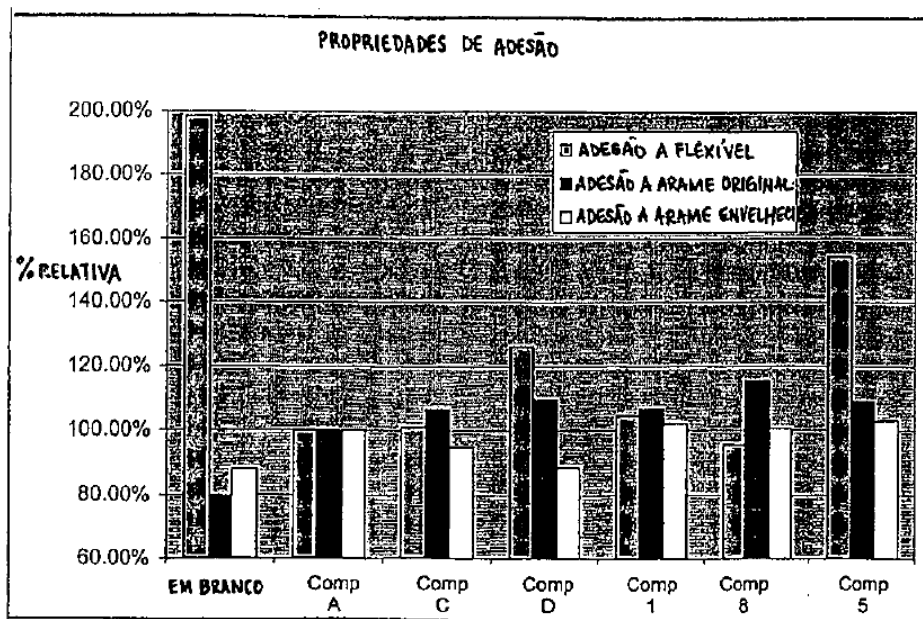
[0055] Os dados acima mostram que as Composições 1, 5 e 8 têm, todas elas, taxas de cura mais rápidas do que a Composição Comparativa D. Como a diferença entre 23 e 25 minutos não é tão significativa no campo de fabricação de pneus, as Composições 1, 5 e 8 têm, todas elas, taxas de cura aceitáveis. Todas as composições também têm índices de vulcanização prematura aceitáveis.



[0056] No gráfico de propriedades físicas originais, o durômetro shore A, resistência à tração, alongamento final, módulo 100%, e módulo 300% foram medidos para as sete composições. As propriedades foram testadas em um pedaço de borracha curada para caracterizar a resistência da cura. As propriedades físicas são medidas de acordo com ASTM D 412-98a(0,2) e D 2240-02b, com os alteres de Matriz C testados em 51 cm/min. As medições para a Composição A são normalizadas para 100%, e os valores para as outras composições são ajustados conformemente. Esse gráfico mostra que as Composições 1, 5 e 8 geralmente têm melhor desempenho (resistência à tração superior, melhor alongamento, e melhor tensão) do que as Composições Comparativas A, C e D.

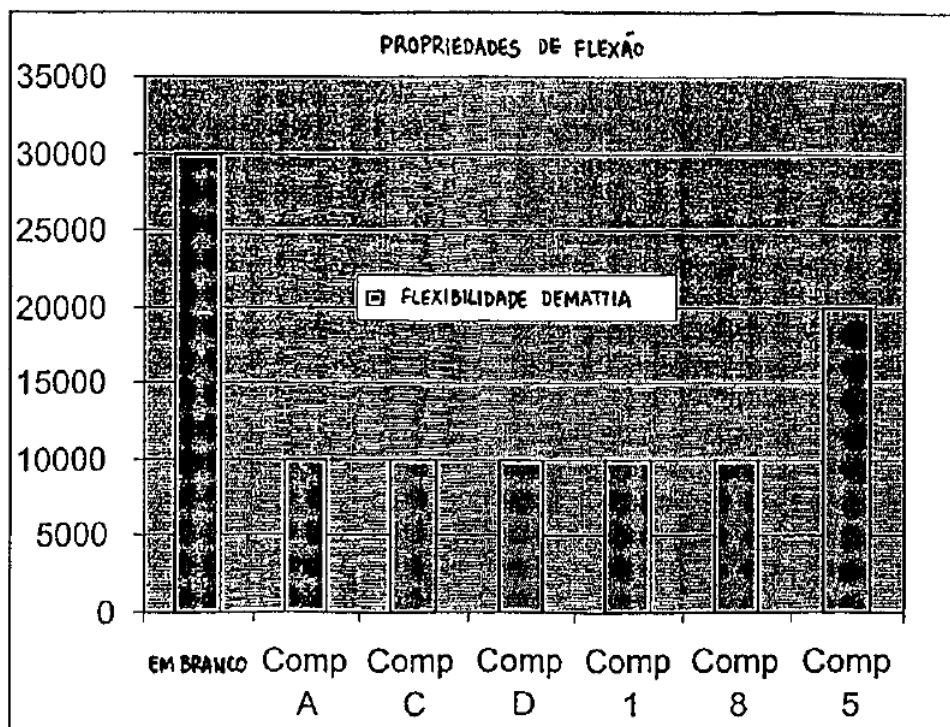


[0057] O teste de envelhecimento a quente mede durômetro shore A, resistência à tração e alongamento sob condições de envelhecimento a quente. Esse teste foi medido de acordo com ASTM D573-99, com espécimes envelhecidos durante 72 horas a 70°C em um forno de ventilação forçada. As medições para a Composição A são normalizadas para 100%, e os valores para as outras composições são ajustados conformemente. Como visto a partir do gráfico acima, as Composições 1, 5 e 8 tiveram um melhor desempenho do que as Composições Comparativas A, C e D.



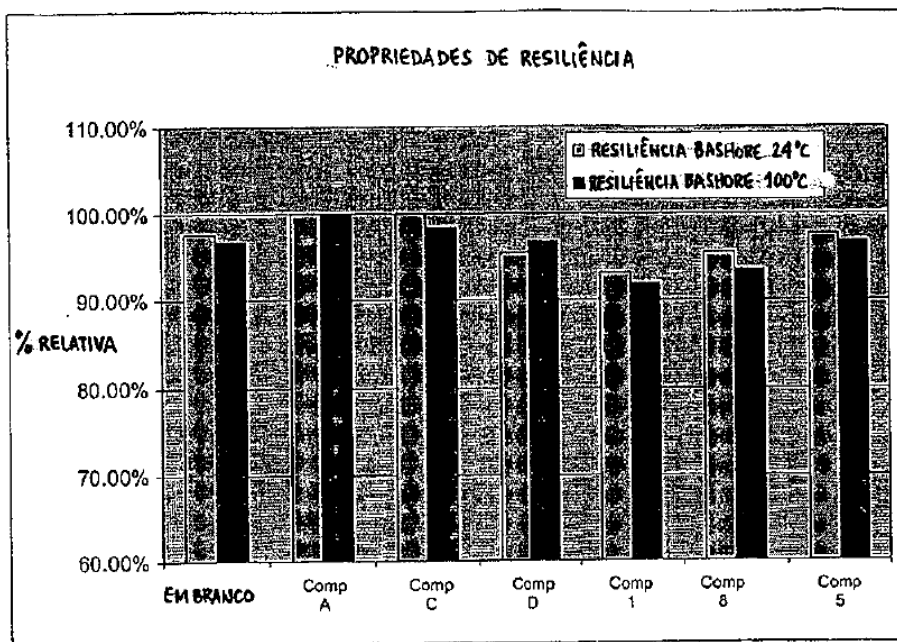
[0058] Adesão é um indicador de quão bem a resina na composição auxiliará a borracha em se ligar às cintas de aço em um pneu. Adesão pode ser medida como adesão a um substrato flexível ou como adesão de arame, quer seja em temperatura ambiente (24°C) (adesão de arame original) ou 21 dias a 80°C, 98% de umidade relativa (adesão de arame com envelhecimento). Adesão a um substrato flexível é medida de acordo com ASTM D 413-98(02), com espécimes de 6 mm de largura testados em 5 cm/min. A média dos picos foi informada. Ambos os testes de adesão de arame foram medidos de acordo com ASTM D 2229-02, com espécimes testados em 5 cm/min e puxados a partir de um bloco de borracha de 12 mm. A média de 15 espécimes foi reportada. Para todos os três testes, as medições para Composição A são normalizadas para 100%, e os valores para as outras composições são ajustados conformemente.

[0059] O gráfico acima mostra que a adesão flexível da Composição 5 é muito superior a das Composições Comparativas A, C e D. As adesões de arame das Composições 1, 5 e 8 são equivalentes ou melhores do que aquelas das Composições Comparativas A, C e D.

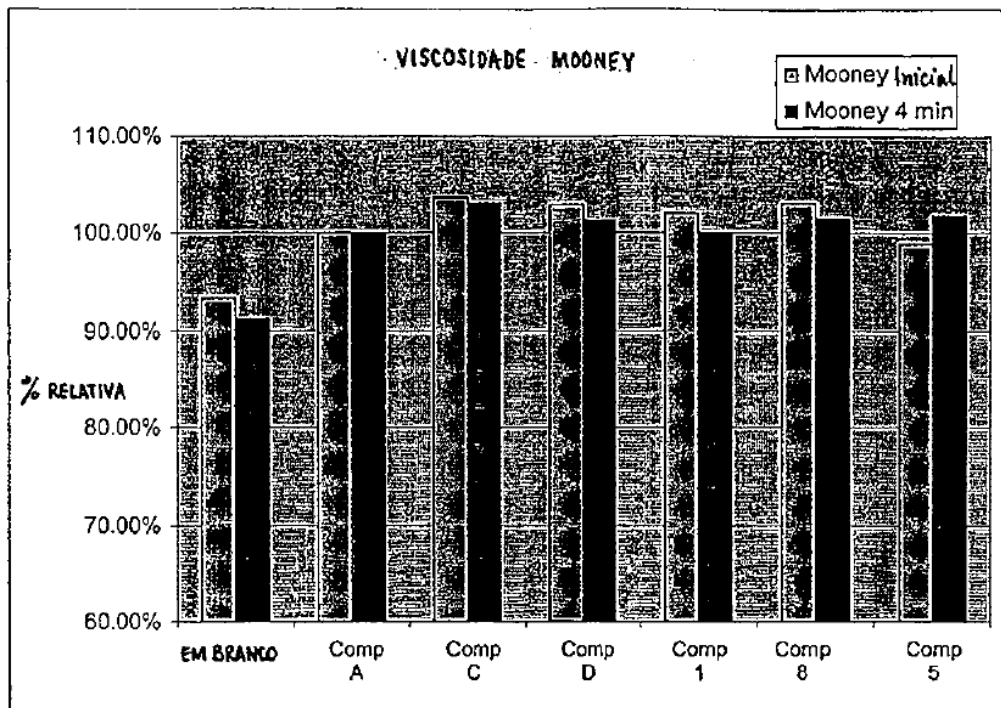


[0060] Flexibilidade Demattia é uma indicação de

rigidez/flexibilidade de borracha na cura. O teste de flexibilidade Demattia tenta imitar o impacto que um pneu recebe ao se chocar com um ressalto na estrada. Os testes foram medidos de acordo com ASTM D 813-95(00), com espécimes perfurados testados a 300 cpm. Como mostrado no gráfico acima, as Composições 1 e 8 tiveram desempenho igual às Composições Comparativas A, C e D, enquanto a Composição 5 superou em desempenho as Composições Comparativas A, C e D.



[0061] Medições de resiliência/reação mede a capacidade da composição em absorver energia e liberar a energia como calor. Quanto maior a percentagem de resiliência, mais capaz é uma composição em absorver e liberar a energia. Resiliência Bashore é medida em temperatura ambiente 24°C e temperatura ambiente imediatamente após 30 minutos de condicionamento a 100°C. Ambos os testes foram realizados de acordo com ASTM D 2632-88, com uma altura de queda de 41 centímetros. As medições para a Composição A são normalizadas para 100%, e os valores para as outras composições são ajustados conformemente. O gráfico acima mostra que a Composição 5 tem uma melhor resiliência/reação do que a Composição Comparativa D, enquanto as Composições 1 e 8 são equivalentes à Composição Comparativa D.



[0062] A viscosidade Mooney tenta medir a capacidade de uma composição de borracha em ser processada, por exemplo, por um fabricante. Quanto menor a viscosidade da composição, mais fácil é o processamento dessa composição. A viscosidade Mooney é medida de acordo com ASTM D 1646-00 com um viscosímetro Alpha Technologies MV2000, com CML 1+4 a 100°C. As medições foram feitas inicialmente em 4 minutos. As medições para a Composição A são normalizadas para 100%, e os valores para as outras composições são ajustados conformemente. O gráfico acima mostra que as Composições 1, 5 e 8 são muito similares no processamento de viscosidade em comparação com as Composições Comparativas A, C e D.

[0063] Concluindo, os dados acumulativos confirmam que as Composições 1, 5 e 8 (feitas a partir das Resinas 1, 5 e 8) são alternativas viáveis para as modalidades comerciais atuais mostradas nas Composições A, C e D (feitas a partir das Resinas A, C e D), tendo desempenho igual ou superior nos testes associados à avaliação de desempenho de resorcinol e resinas de resorcinol.

[0064] Tendo descrito as modalidades específicas da presente invenção, será entendido que muitas modificações da

mesma serão facilmente evidentes para aqueles versados na técnica e, portanto, pretende-se que esta invenção seja limitada somente pelo espírito e escopo das reivindicações anexas.

REIVINDICAÇÕES

1. Resina novolak, **caracterizada** pelo fato de que a resina compreende:

- (a) 1-30% em peso de alquilfenóis tendo um grupo alquil C₈-C₆₀;
- (b) 5-25% em peso de resorcinol;
- (c) 45-94% em peso de fenol; e
- (d) um ou mais aldeídos;

em que as porcentagens em peso são baseadas no peso total dos componentes (a), (b) e (c) usados na preparação da resina novolak.

2. Resina novolak, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que um ou mais dos grupos alquila nos alquilfenóis é um grupo alquila C₂₄-C₂₈.

3. Resina novolak, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que um ou mais dos aldeídos é formaldeído.

4. Resina novolak, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que a resina compreende:

- (a) 5-20% em peso de alquilfenóis tendo um grupo alquil C₈-C₆₀;
- (b) 5-15% em peso de resorcinol;
- (c) 65-90% em peso de fenol; e
- (d) um ou mais aldeídos;

em que as porcentagens em peso se baseiam no peso total dos componentes (a), (b) e (c) usados na preparação da resina novolak.

5. Resina novolak, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizada** pelo fato de que a resina compreende:

- (a) 5-15% em peso de alquilfenóis tendo um grupo alquil C₈-C₆₀;
- (b) 5-15% em peso de resorcinol;
- (c) 70-90% em peso de fenol; e
- (d) formaldeído;

em que as porcentagens em peso se baseiam no peso total dos componentes (a), (b) e (c) usados na preparação da resina novolak.

6. Composição, **caracterizada** pelo fato de compreender um ou mais compostos de borracha e a resina novolak como definida na reivindicação 1.

7. Composição, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizada** pelo fato de que a razão em peso de um ou mais compostos de borracha para resina novolak varia de 99:1 a aproximadamente 90:10.

8. Produto, **caracterizado** pelo fato de ser preparado pelo menos em parte mediante vulcanização da composição como definida na reivindicação 6 ou 7.

9. Produto, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado** pelo fato de que o produto é selecionado do grupo consistindo em pneus, mangueiras, correias de força, correias transportadoras, rolos de impressão, saltos de sapato de borracha, solas de sapato de borracha, espremedores de borracha, tapetes de automóvel, abas de proteção contra lamas para caminhões, revestimentos de moinho de esfera, e guarnições de portas e janelas contra intempéries.

10. Produto, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado** pelo fato de que o produto é uma camada de deslizamento de correia de arame.

11. Pneu, **caracterizado** pelo fato de compreender uma resina novolak como definida na reivindicação 1.

12. Pneu, **caracterizado** pelo fato de compreender uma resina novolak como definida na reivindicação 2.

RESINAS NOVOLAK, COMPOSIÇÃO, PRODUTO, E, PNEU

A presente invenção refere-se às resinas novolak preparadas com, dentre outras coisas, um ou mais alquilfenóis. A invenção refere-se adicionalmente às composições compreendendo as resinas novolak, tais como composições de borracha, vulcanizáveis, e aos produtos obtidos com as mesmas.