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

(11) **PI0106003-1 B1**

BRPI0106003B1

(22) Data de Depósito: 11/12/2001
(45) Data da Concessão: 28/12/2010
(RPI 2086)

(51) Int.Cl.:
C08K 5/098
C08L 21/00
B60C 1/00

(54) Título: **PRODUTO À BASE DE BORRACHA, ENVOLTÓRIO DE PNEUMÁTICO E PROCESSOS PARA OBTER UM PRODUTO À BASE DE BORRACHA E PARA REDUZIR A RESISTÊNCIA À RODAGEM DE UM ENVOLTÓRIO DE PNEUMÁTICO.**

(30) Prioridade Unionista: 12/12/2000 FR 00/16273

(73) Titular(es): Michelin Recherche et Technique S.A., Société de Technologie Michelin

(72) Inventor(es): Emmanuelle Averty, Lucette Dumergue, Salvatore Pagano

"PRODUTO À BASE DE BORRACHA, ENVOLTÓRIO DE PNEUMÁTICO E PROCESSOS PARA OBTER UM PRODUTO À BASE DE BORRACHA E PARA REDUZIR A RESISTÊNCIA À RODAGEM DE UM ENVOLTÓRIO DE PNEUMÁTICO".

A presente invenção refere-se a um produto à base de borracha, ao processo de obtenção do mesmo e a um processo para reduzir a resistência à rodagem de um pneumático constituído do dito produto tal como um pneumático para veículos de carga.

Uma das principais preocupações dos fabricantes de pneumáticos é aumentar a duração dos mesmos. Em particular importa melhorar a resistência, em relação a processos de oxidação, das composições de borracha, dos reforços metálicos ou têxteis e das interfaces entre estas misturas e seus reforços.

Um processo conhecido para reduzir estes fenômenos de oxidação consiste em limitar a quantidade de oxigênio que entra em uma zona do envoltório particularmente sensível à oxidação, proveniente do ar de enchimento ou do ar exterior. É assim que se utiliza há muito tempo uma goma interna formada de uma camada de borracha butílica, impermeável ao oxigênio, formando a parede interna dos envoltórios. Infelizmente, a impermeabilidade da borracha butílica não é total e o fluxo de oxigênio, mesmo reduzido, que passa na massa do envoltório produz com o passar do tempo os fenômenos de oxidação que se desejava evitar.

Outros materiais ainda mais estanques do que a borracha butílica foram propostos para este objetivo, como descrito por exemplo nos documentos US-A- 5.236.030, US-A-4.874.670, US-A- 5.036.113, EP-A-337.279, US-A- 5.040.583 e US-A- 5.156.921. Entretanto estes materiais são onerosos e a utilização dos mesmos em envoltórios traz múltiplos problemas.

Um outro processo para evitar os problemas de oxidação consiste em capturar quimicamente o oxigênio por termo- oxidação acelerada

de uma composição de borracha que serve de tampão, disposta entre uma fonte principal de oxigênio e a zona que se quer proteger contra os fenômenos de oxidação. A título de exemplo, uma tal composição tamponadora pode estar localizada entre a dita goma interna e a lona de carcaça para diminuir a quantidade de oxigênio que chega em contato com esta lona proveniente do ar de enchimento, em particular nos envoltórios destinados a serem montados em veículos de carga pesada.

Para acelerar a fixação do oxigênio, é sabido utilizar nestas composições tamponadoras um sal metálico que catalisa a oxidação, em particular um sal de cobalto. Este sal tem por efeito ativar a decomposição homolítica dos hidroperóxidos gerados por ocasião do envelhecimento provocado por fenômenos de oxidação citados anteriormente. Este sal é introduzido de preferência em uma quantidade de 0,2 a 0,3 parte em peso em equivalente de cobalto para 100 partes em peso de elastômero na composição tamponadora. Aumenta-se assim de 50 até 100% aproximadamente a quantidade de oxigênio que pode ser aprisionada por esta composição tamponadora, em relação à mesma composição desprovida de sal de cobalto.

Infelizmente, a experiência demonstra que esta melhor... comportamento em relação à oxidação é acompanhada de um grande aumento das perdas por histerese da composição tamponadora em virtude da quantidade notável de sal de cobalto introduzida. Este aumento das perdas por histerese conduz por um lado a um auto- aquecimento da composição, daí um período de vida diminuído, o que está em oposição com o objetivo procurado e a um aumento de resistência à rodagem, o que deve igualmente ser evitada pois o objetivo dos fabricantes é limitar tanto quanto possível a resistência à rodagem para diminuir o consumo de carburante.

Por estas razões, a utilização de composições tamponadoras, apesar de bastante sedutora, não teve o desenvolvimento esperado.

O documento da patente européia EP-A- 507.207 descreve um

processo para aprisionamento do oxigênio por meio de uma composição tamponadora elastomérica, a qual está contida em uma camada de uma embalagem. Esta composição tamponadora é especialmente caracterizada pela presença de um sal de metal de transição previsto para ativar a fixação de oxigênio. Como exposto antes, os sais metálicos que são descritos a título preferencial são sais de cobalto. A título subsidiário, outros metais tais como o manganês, até mesmo o ferro são igualmente considerados, mas não em relação com sais especificados.

Os documentos de patente internacionais WO-A- 99 / 24502 e WO-A- 00 / 68309, em nome da Requerente, descrevem produtos à base de borracha, tais como envoltórios de pneumático, cada um sendo do tipo que envolve pelo menos uma zona tampão prevista para aprisionar o oxigênio externo ao produto, para proteger da oxidação pelo menos uma zona sensível do dito produto, a dita ou cada zona tampão contendo uma composição à base de pelo menos um elastômero que compreende pelo menos um sal de ferro (III) específico previsto para ativar a oxidação na dita composição. Cada produto é obtido incorporando-se por trabalho mecânico o dito sal no elastômero ou nos elastômeros que compreende a dita composição, para a obtenção da dita zona tampão.

No documento WO-A- 99 / 24502, o dito sal pertence ao grupo constituído pelo acetilacetonato de ferro (III) e pelos sais de ferro (III) de ácidos carboxílicos que correspondem à fórmula $Fe(C_nH_{2n}O_2)_3$, em que n pode ser de 6 a 23.

No documento WO-A- 00 / 68309, o dito sal é um sal de ferro (III) de um ácido carboxílico que corresponde à fórmula $Fe(C_nH_{2n}O_2)_3$, em que n pode ser de 2 a 5.

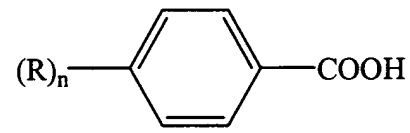
Os produtos à base de borracha que são descritos nestes dois documentos são tais como os sais de ferro (III) específicos que eles contêm permitem o aprisionamento do oxigênio no interior da zona tampão com uma

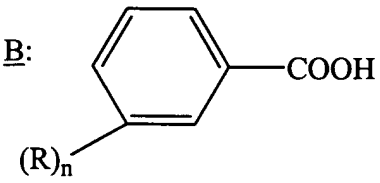
eficiência que permite proteger da oxidação a ou cada zona sensível de uma maneira exagerada em relação às zonas tamponadoras conhecidas que contêm um ativador de oxidação à base de sal de cobalto, especialmente.

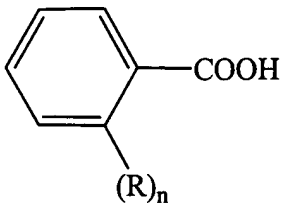
Os produtos descritos nestes dois documentos permitem aliás uma redução significativa das perdas por histerese na zona tampão, em relação a estas mesmas zonas tamponadoras conhecidas, isto graças à seleção destes sais de ferro (III) específicos e, no caso em que estes produtos são constituídos de envoltórios de pneumático, estas últimas apresentam um auto-aquecimento reduzido por ocasião do rolamento e, conseqüentemente, um período de vida aumentado em relação a envoltórios caracterizados pelas ditas zonas tamponadoras conhecidas.

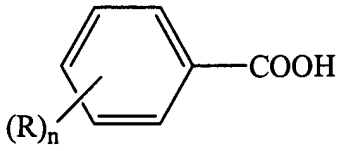
A Requerente descobriu de maneira inesperada que os efeitos benéficos citados anteriormente obtidos pelos ditos sais de ferro (III) são substancialmente conservados utilizando-se novos sais de ferro (III) específicos, igualmente para a obtenção de um produto à base de borracha, do tipo que envolve pelo menos uma zona tampão prevista para o aprisionamento do oxigênio do exterior ao dito produto para proteger da oxidação pelo menos uma zona sensível do dito produto, a dita ou cada tampão contendo uma composição à base de pelo menos um elastômero que compreende pelo menos um sal de ferro (III) específico de acordo com a invenção para ativar a oxidação na dita composição.

O produto de acordo com a invenção é tal que o dito sal é um sal de ferro (III) de um ácido mono-carboxílico aromático que envolve um ou diversos ciclos aromáticos substituídos ou não, o dito ácido correspondendo a uma ou à outra das fórmulas genéricas a seguir:

A: 

B: 

C: 

e D: 

em que n é um número inteiro de 1 a 5 e:

- nas fórmulas A, B e C, R é um átomo de hidrogênio, um grupo alquila substituído ou não que envolve de 1 a 8 átomos de carbono, um grupo alcoxila ou um grupo ciano e
- na fórmula D, R é um grupo arila substituído ou não que envolve de 6 a 10 átomos de carbono.

De acordo com um exemplo de realização da invenção, o dito ácido é um ácido cianobenzóico, tal como o ácido p-cianobenzóico.

De acordo com um outro exemplo de realização da invenção, o dito ácido é o ácido benzóico ou um ácido alquilbenzóico, tal como o ácido p-butilbenzóico.

De acordo com um outro exemplo de realização da invenção, o dito ácido é um ácido toluico, tal como o ácido p-toluico, m-toluico ou o-toluico.

De acordo com um outro exemplo de realização da invenção, o dito ácido é um ácido alcoxibenzóico, tal como o ácido p-metoxibenzóico.

De acordo com um outro exemplo de realização da invenção, o dito ácido é um ácido naftóico (fórmula genérica D), tal como o ácido 1-

naftóico ou o ácido 2-naftóico.

No caso em que o dito ácido corresponde à fórmula genérica A, trata-se de preferência do ácido p-cianobenzóico, do ácido benzóico de um ácido p-alquilbenzóico, tal como o ácido p-butilbenzóico, o ácido p-toluico ou de um ácido p-alcoxibenzóico, tal como o ácido p-metoxibenzóico.

No caso em que o dito ácido corresponde à fórmula genérica B, trata-se de preferência do ácido m-toluico.

No caso em que o dito ácido corresponde à fórmula genérica C, trata-se de preferência do ácido o-toluico.

De preferência, a quantidade do dito sal de ferro (III) de acordo com a invenção na composição pode chegar de 0,01 até 0,03 pce de equivalente ferro, a abreviação "pce"significando partes em peso para 100 partes em peso do elastômero ou do conjunto de elastômeros presentes na composição. A título ainda mais preferencial, esta quantidade do sal de ferro (III) de acordo com a invenção varia de 0,01 a 0,02 pce e equivalente ferro.

A composição de acordo com a invenção é à base de borracha natural ou sintética ou de uma mescla de duas ou de diversas destas borrachas. Exemplos de borrachas sintéticas suscetíveis de serem utilizadas na composição de acordo com a invenção são as borrachas diênicas tais como o poliisopreno, o polibutadieno, as borrachas mono-olefínicas tais como o policloropreno, o poliisobutileno, os copolímeros de estireno-butadieno ou de estireno-butadieno-isopreno, os copolímeros de acrilonitrila-butadieno-estireno e os terpolímeros de etileno-propileno-dieno. Entre as borrachas sintéticas, são preferidas as borrachas diênicas, em particular qualquer homopolímero obtido por polimerização de um monômero de dieno conjugado que tem de 4 a 12 átomos de carbono, qualquer copolímero obtido por copolimerização de um ou de diversos dienos conjugados entre si ou com um ou diversos compostos vinilaromáticos que tenham de 8 a 20 átomos de carbono.

A título de dienos conjugados, são especialmente convenientes o butadieno-1,3, o metil-2 butadieno-1,3, os 2,3-di (alquila em C1 a C5) butadieno-1,3, tais como por exemplo o dimetil-2,3, dietil-2,3 butadieno-1,3, o metil-2 etil-3 butadieno-1,3, o metil-2 isopropil-3 butadieno-1,3, o fenil butadieno-1,3, o pentadieno-1,3, o hexadieno-2,4.

A título de compostos vinilaromáticos são especialmente convenientes o estireno, o orto, o meta, o para-metilestireno, a mistura comercial "vinil-tolueno", o para-terciobutil estireno, os metoxiestirenos, os cloroestirenos, o vinilmesitileno, o divinil benzeno, o vinil naftaleno etc.

Os copolímeros podem conter por exemplo entre 99% e 20% em peso de unidades diênicas e de 1% a 80% em peso de unidades vinil aromáticas.

Os polímeros podem apresentar qualquer microestrutura que seja função das condições de polimerização utilizadas, especialmente da presença ou não de um agente modificador e/ou desordenador e das quantidades de agente modificador ou desordenador empregadas. Os polímeros podem ser em blocos, estáticos, sequenciados, microssequenciados etc. e preparados em dispersão ou em solução.

A título preferencial de borrachas sintéticas diênicas são bem convenientes os polibutadienos e em particular os que têm um teor de unidades-1,2 compreendido entre 4% e 80% e aqueles que têm mais de 90% de ligações cis-1,4, os poliisoprenos, os copolímeros de butadieno-estireno e em particular aqueles que têm um teor de estireno compreendido entre 5% e 50% em peso e mais particularmente entre 20% e 40% em peso, um teor de ligações 1,2 da parte butadiênica compreendido entre 4% e 65%, um teor de ligações trans-1,4 compreendido entre 30% e 80%, os que têm um teor global de composto aromático compreendido entre 5% e 50% e uma temperatura de transição vítrea (Tg) compreendida entre 0°C e – 80°C e particularmente aqueles que têm um teor de estireno compreendido entre 25% e 30% em

peso, um teor de ligações vinílicas da parte butadiênica compreendido entre 55% e 65%, um teor de ligações trans-1,4 compreendido entre 20% e 25% e uma temperatura de transição vítrea compreendida entre –2 0 C e –30°C.

No caso de copolímeros de butadieno-estireno-isopreno são bem convenientes aqueles que têm um teor de estireno compreendido entre 5% e 50% e mais particularmente compreendido entre 10% e 40%, um teor de isopreno compreendido entre 15% e 60% em peso e mais particularmente compreendido entre 5% e 50% e mais particularmente compreendido entre 20% e 40% em peso, um teor de unidades 1,2 da parte butadiênica compreendido entre 4% e 85%, um teor de unidades trans-1,4 parte butadiênica compreendido entre 6% e 80%, um teor de unidades -1,2 mais – 3,4 da parte isoprênica compreendido entre 5% e 70% e um teor de unidades trans-1,4 da parte isoprênica compreendido entre 10% e 50%.

As borrachas sintéticas podem ser acopladas e/ou estreladas ou ainda funcionalizadas com um agente de acoplamento e/ou de formação de estrela ou de funcionalização/

Estas borrachas podem ser vulcanizadas e/ou reticuladas por todos os agentes conhecidos tais como o enxofre, os peróxidos, bismaleimidas etc.

A composição de acordo com a invenção envolve as cargas e os aditivos habituais como por exemplo negro de fumo, sílica ou qualquer outra carga branca de reforço, ácido esteárico, resinas de reforço, óxido de zinco, ativadores, pigmentos, aceleradores ou retardadores de vulcanização, agentes contra o envelhecimento tais como agentes antioxidantes, agentes anti-reversão, óleos ou diversos agentes de utilização, resinas agentes de pegajosidade, promotores de adesão sobre metal, ceras antiozonizantes, agentes de ligação e/ou de recobrimento da sílica etc.

As composições de acordo com a invenção podem ser utilizadas em aplicações bastante diversas e para numerosos produtos

borrachosos especialmente, por exemplo nos envoltórios de pneumáticos, como composições tamponadoras entre uma fonte de oxigênio, especialmente o ar de enchimento ou o ar exterior e uma zona a ser protegida no envoltório. A título de exemplo, estas composições podem ser utilizadas no interior da goma interna, entre a goma interna e a lona de carcaça, entre a lona de carcaça e as lonas de topo, entre as lonas de topo e a banda de rodagem, entre a lona de carcaça e o flanco, até mesmo no exterior do flanco.

Um envoltório de pneumático de acordo com a invenção, o dito envoltório sendo do tipo que envolve uma goma interna, uma lona de carcaça que se estende de cordonel a cordonel, lonas de topo, flancos que terminam por frisos que envolvem pelo menos um cordonel e uma banda de rodagem, é caracterizado pelo fato de que a dita ou cada zona tampão que contém a dita composição ocupa pelo menos uma das seguintes posições:

radialmente no interior da dita goma interna, entre a dita goma interna e a dita lona de carcaça, entre a dita lona de carcaça e as ditas lonas de topo, entre as ditas lonas de topo e a dita banda de rodagem, entre a dita lona de carcaça e os ditos flancos, no ou no exterior dos ditos flancos, no ou no exterior da dita banda de rodagem.

A título particularmente preferencial, o dito envoltório de pneumático é um envoltório para cargas pesadas na qual a dita ou cada zona tampão que contém a composição de acordo com a invenção está situada em uma camada de elastômero de reforço prevista entre a dita goma interna e a dita lona de carcaça.

Esta camada de reforço tem especialmente por efeito proteger a lona de carcaça de agressões tal como a difusão de oxigênio, para que a dita lona conserve suas características de origem durante o maior tempo possível e, conseqüentemente, para aumentar o período de duração do envoltório da carga pesada e eventualmente o número de suas recauchutagens.

A utilização de um composto de ferro de acordo com a

invenção é muito diferente das utilizações conhecidas dos compostos de ferro na indústria das borrachas, como por exemplo a utilização conhecida de sais oxidantes para favorecer a mastigação das borrachas (propriedades peptizantes) ou a desvulcanização para reciclagem, estas aplicações sendo por exemplo descritas nos documentos US-A- 3.324.100, EP-A- 157.079 e RU-A- 2.014.339.

Em relação ao processo de obtenção de um produto à base de borracha de acordo com a presente invenção, ele consiste em incorporar por trabalho mecânico o dito sal de ferro (III) no elastômero ou nos elastômeros que fazem parte da composição tamponadora, para a obtenção da zona tampão correspondente.

De acordo com uma outra característica deste processo, ele consiste em incorporar no elastômero ou nos elastômeros o dito sal de ferro (III) ao mesmo tempo em que é prevista uma carga para reforçar a dita composição.

Em relação ao processo de acordo com a presente invenção para reduzir a resistência à rodagem de um envoltório de pneumático, ele consiste em incorporar por trabalho mecânico, num elastômero ou nos elastômeros que constituem o dito envoltório, um sal de ferro (III) tal como definido acima.

A invenção será facilmente compreendida com a ajuda dos exemplos não limitativos de realização da invenção a seguir.

Estes exemplos são exemplos de acordo com a invenção ou exemplos que não estão de acordo com a invenção que utilizam composições sem derivado metálico ou então que compreendem sais de cobalto ou ainda sais de ferro (III) que não correspondem à fórmula citada anteriormente da invenção.

A eficiência pró-oxidante dos compostos de ferro ou de cobalto é avaliada fazendo-se que as composições sofram um envelhecimento termo-oxidante. Mede-se em seguida a tomada de oxigênio por análise

elementar e determina-se a evolução das propriedades mecânicas como o módulo, a perda por histerese e as propriedades de ruptura.

Os testes são realizados nas condições a seguir.

Vulcanização

Salvo indicação contrária, todos os ensaios são realizados em amostras vulcanizadas por cozimento durante 20 a 30 minutos a 150°C.

Envelhecimento termo-oxidante

Utiliza-se uma estufa ventilada à temperatura de 85°C. Esta temperatura é considerada como representativas dos regimes térmicos por ocasião do funcionamento de envoltórios de pneumáticos.

Perda por histerese

A medida da perda por histerese ou histerese, (Ph) é uma perde de energia à 60°C por ricochete à energia imposta medida no sexto choque. O valor, expresso em %, é a diferença entre a energia fornecida e a energia restituída, em relação à energia fornecida. A deformação pelas perdas medidas é de 40%.

Ensaios de tração

Estes ensaios permitem determinar os esforços de elasticidade e as propriedades de ruptura dos corpos de prova testados. Salvo indicação contrária, eles são efetuados de acordo com a norma AFNOR-NFT-46002 de setembro de 1988. Medem-se em segunda elongação (isto é, após um ciclo de acomodação) os módulos secantes nominais (ou esforços aparentes, em MPa) a 10% de alongamento (M10) e a 100% de alongamento (M100). Medem-se igualmente os esforços na ruptura Cr (em MPa) e os alongamentos na ruptura Ar (em %). Todas estas medidas de tração são efetuadas nas condições normais de temperatura e de higrometria, de acordo com a norma AFNOR-NFT-40101 (dezembro de 1979).

Foi utilizada nos exemplos a seguir a composição de base a seguir (em pce) que foi realizada como sabido em um misturador interno

depois em um misturador externo, todos os números indicados sendo partes em peso (pce) e que foi afirmado que o sal de ferro (III) é introduzido no misturador interno, por exemplo um Banbury, ao mesmo tempo em que o negro, ZnO, o ácido esteárico e a 6PPD.

Borracha natural	100
Negro de fumo N326	47
Enxofre	4,5
DCBS	0,8
ZnO	7,5
Ácido esteárico	0,9
6PPD	1,5

em que:

DCBS: N,N-diciclo-hexil-2-benzotiazolsulfenamida

6PPD: N-1,3-dimetilbutil-N''-fenil-parafenilenodiamina.

Partindo desta composição de base preparam-se as composições a seguir.

Composições testemunhas:

- ◊ Composição T1: composição de base sem derivado metálico.
- ◊ Composição T2: composição de base que envolve ainda 0,25 pce, em equivalente de cobalto, de acetilacetonato de cobalto.
- ◊ Composição T3: composição de base que envolve ainda 0,02 pce, em equivalente de ferro, de acetilacetonato de ferro (III).

Composições preferenciais de acordo com a invenção:

- ◊ Composição I1: composição de base que envolve ainda 0,02 pce, em equivalente de ferro, de p-cianobenzoato de ferro (III).

- ◊ Composição I2: composição de base que envolve ainda 0,02 pce, em equivalente de ferro, de p-butilbenzoato de ferro (III).
- ◊ Composição I3: composição de base que envolve ainda 0,02 pce, em equivalente de ferro, de p-toluato de ferro (III).
- ◊ Composição I4: composição de base que envolve ainda 0,02 pce, em equivalente de ferro, de m-toluato de ferro (III).
- ◊ Composição I5: composição de base que envolve ainda 0,02 pce, em equivalente de ferro, de p-metoxibenzoato de ferro (III).
- ◊ Composição I6: composição de base que envolve ainda 0,02 pce, em equivalente de ferro, de 2-naftoato de ferro (III).
- ◊ Composição I7: composição de base que envolve ainda 0,02 pce, em equivalente de ferro, de benzoato de ferro (III).
- ◊ Composição I8: composição de base que envolve ainda 0,02 pce, em equivalente de ferro, de o-toluato de ferro (III).
- ◊ Composição I9: composição de base que envolve ainda 0,02 pce, em equivalente de ferro, de 1-naftoato de ferro (III).

Os sais de ferro (III) que estão respectivamente incluídos nas composições I1 a I9 de acordo com a invenção (sais dos ácidos p-cianobenzóico, p-butilbenzóico, p-toluico, m-toluico, p-metoxibenzóico, 2-naftóico, benzóico, o-toluico e 1-naftóico) foram todos sintetizados da maneira descrita a seguir referentes, a título de exemplo, à síntese do sal do

ácido m-toluico (a quantidade de ácido variando em função do ácido utilizado).

Em um Erlenmeyer de 250 ml, 15 g (ou 0,11 mol) de ácido m-toluico são adicionados a 10 ml de água, sob agitação. Adiciona-se em seguida gota a gota, com a ajuda de uma ampola de escoamento, uma solução de soda preparada anteriormente (4,41 g ou 0,11 mol de soda dissolvidos em 100 ml de água). A solução é agitada durante 20 minutos.

Uma solução de $FeCl_3$ (5,95 g ou 0,037 mol dissolvidos em 100 ml de água) é adicionada em uma única vez. Forma-se um precipitado e a suspensão obtida é filtrada e lavada três vezes por meio de 500 ml de á[illegible] fim de eliminar o cloreto de sódio formado.

Recuperam-se assim 15,7 g de produto que, uma vez seco em estufa durante a vácuo a 50°C, se apresenta sob forma de um pó castanho. A análise elementar confirma bem a formação do sal de ferro (III) do ácido m-toluico.

No que se refere à vulcanização citada anteriormente de cada composição obtida a 150°C, será observado que a duração da mesma é de 20 minutos, para a dita composição testemunha T2, ao passo que ela é [illegible] minutos, para as outras composições.

a) Foram determinados para estas composições os módulos de alongamento M10 e M100, assim como as perdas por histerese. Os resultados são fornecidos na tabela 1.

Tabela 1:

	T1	T2	T3	I1	I2	I3	I4	I5	I6	I7	I8	I9
M10 (MPa)	4,5	5,9	4,6	4,5	4,5	4,7	4,7	4,7	4,7	4,6	4,1	4,2
M100 (MPa)	2,2	2,6	2,3	2,2	2,2	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,1	2,1
Ph (%)	17	21	18	17	18	17	18	18	18	17	16	16

Esta tabela 1 mostra que os sais de ferro (III) dos ácidos p-cianobenzóico, p-butilbenzóico, p-toluico, m-toluico, p-metoxibenzóico, 2-naftóico, benzóico, o-toluico e 1-naftóico nas respectivas composições I1 a I9 de acordo com a invenção, modificam menos as características da composição de base do que o acetilacetonato de cobalto na composição testemunha T2 e que a perda por histerese relativa a estas composições I1 a I9 é notavelmente mais reduzida do que a da dita composição testemunha T2.

b) Procurou-se mostrar a capacidade que têm as composições I1 a I9 de acordo com a invenção de fixar oxigênio, após um período de termo-oxidação de 2 semanas a 85°C, comparando-as às composições testemunhas T1, T2 e T3.

Os resultados destes ensaios de termo-oxidação figuram na tabela 2 a seguir que fornece a % em peso de oxigênio fixado.

Tabela 2:

	T1	T2	T3	I1	I2	I3	I4	I5	I6	I7	I8	I9
A85 °C 2 semanas	1,2	1,6	1,8	1,7	1,8	1,7	1,7	1,6	1,7	1,8	1,6	1,5

A tabela 2 mostra que os sais de ferro (III) dos ácidos p-cianobenzóico, p-butilbenzóico, p-toluico, m-toluico, p-metoxibenzóico, 2-naftóico, benzóico, o-toluico e 1-naftóico permitem uma fixação de oxigênio pelas composições I1 a I9 que é sensivelmente igual ou superior àquela obtida com a composição testemunha T2 que compreende o acetilacetonato de cobalto, esta fixação sendo notavelmente mais elevada do que aquela da composição testemunha T1 desprovida de composto de ferro ou de cobalto.

Composições de base que envolvem outros sais metálicos

descritos como pró-oxidantes na literatura, introduzidos em quantidade tal que se está a iso-mol de metal em relação à composição testemunha T2, tais como os sais de manganês II ou III e especialmente o carbonato, o acetato, o acetilacetonato de manganês (II), o acetilacetonato de manganês (III), os sais de molibdênio (IV) e especialmente o sulfeto e o óxido de molibdênio (IV), os sais de cobre (II) e especialmente o hidróxido, o carbonato, o estearato, o acetato, o acetilacetonato de cobre (II), os sais de cromo (III) e especialmente o acetilacetonato de cromo, o sulfato de cério (IV), conduzem a resultados similares aos obtidos com a composição testemunha T1 desprovida de sal metálico.

c) Procurou-se além disso determinar os módulos e as propriedades na ruptura, assim como a histerese das composições I1 a I9 de acordo com a invenção em comparação com composições testemunhas T1, T2 e T3, isto após ver aplicado a cada composição o tratamento de envelhecimento por termo-oxidação citada anteriormente (a uma temperatura de 85°C durante 2 semanas).

Os resultados são fornecidos na tabela 3 a seguir que mostra para cada composição, a evolução dos valores dos diferentes parâmetros em relação aos valores da mesma composição antes deste tratamento termo-oxidante.

Tabela 3: (* significando a ruptura do corpo de prova)

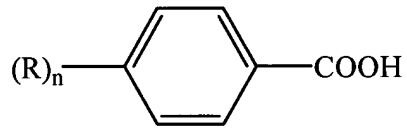
	T1	T2	T3	I1	I2	I3	I4	I5	I6	I7	I8	I9
M10	+59%	+74%	+109 %	+274 %	+86%	+88%	+73%	+68%	+68%	+67%	+51%	+50%
M100	+138 %	*	*	*	*	*	*	*	*	*	+95%	+100 %
Ph	+30%	+45%	+67%	+45%	+40%	*	*	+31%	+38%	+41%	+505	+56%
Ar	-78%	*	-92%	-89%	-90%	-90%	-89%	-88%	-90%	-90%	não medi-do	não medi-do
Cr	-71%	*	-86%	-86%	-85%	-86%	-85%	-83%	-85%	-81%	não medi-do	não medi-do

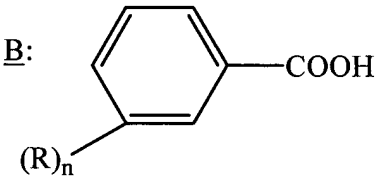
Em relação aos resultados do parágrafo b) acima, esta tabela 3 mostra que as composições I1 a I9 de acordo com a invenção apresentam uma capacidade de fixação de oxigênio que é melhorada em relação à dita

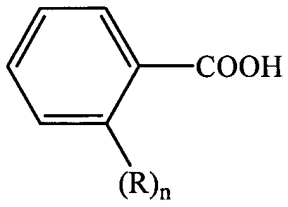
composição conhecida T2 apresentando ao mesmo tempo, após o tratamento termo-oxidante, propriedades mecânicas de alongamento e de ruptura que evoluíram em uma medida praticamente análoga após tratamento termo-oxidante.

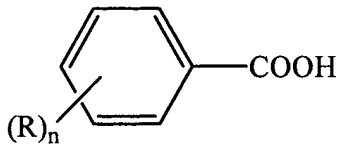
REIVINDICAÇÕES

1. Produto à base de borracha, do tipo que envolve pelo menos uma zona tampão prevista para aprisionamento do oxigênio exterior ao produto, para proteger da oxidação pelo menos uma zona sensível do produto, a ou cada zona tampão contendo uma composição à base de pelo menos um elastômero que compreende pelo menos um sal de ferro (III) previsto para ativar a oxidação da composição, caracterizado pelo fato de que o sal é um sal de ferro (III) de um ácido mono-carboxílico aromático que envolve um ou diversos ciclos aromáticos substituídos ou não e correspondendo a uma ou à outra das fórmulas genéricas a seguir:

A: 

B: 

C: 

e D: 

em que n é um número inteiro de 1 a 5 e:

- nas fórmulas A, B e C, R é um átomo de hidrogênio, um grupo alquila substituído ou não que envolve de 1 a 8 átomos de carbono, um grupo alcoxila ou um grupo ciano; e,
- na fórmula D, R é um grupo arila substituído ou não que envolve de 6 a 10 átomos de carbono.

2. Produto à base de borracha de acordo com a reivindicação 1,

caracterizado pelo fato de que o ácido é um ácido cianobenzóico, tal como o ácido p-cianobenzóico.

3. Produto à base de borracha de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o ácido é um ácido benzóico ou um ácido alquilbenzóico, tal como o ácido p-butilbenzóico.

4. Produto à base de borracha de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o ácido é um ácido toluico, tal como o ácido p-toluico, m-toluico ou o-toluico.

5. Produto à base de borracha de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o ácido é um ácido alcoxibenzóico, tal como o ácido p-metoxibenzóico.

6. Produto à base de borracha de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o ácido é um ácido naftóico.

7. Produto à base de borracha de acordo com uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que a quantidade do sal de ferro (III) na composição está compreendida entre 0,01 e 0,03 pce de equivalente ferro.

8. Envoltório de pneumático, caracterizado pelo fato de que é constituído de um produto à base de borracha conforme definido em uma das reivindicações 1 a 7.

9. Envoltório de pneumático de acordo com a reivindicação 8, o envoltório sendo do tipo que envolve uma goma interna, uma lona de carcaça que se estende de cordonel a cordonel, lonas de topo, flancos que terminam por frisos que envolvem pelo menos um cordonel e uma banda de rodagem, caracterizado pelo fato de que a ou cada zona tampão que contém a composição ocupa pelo menos uma das seguintes posições: radialmente no interior da goma interna, entre goma interna e a lona de carcaça, entre a lona de carcaça e as lonas de topo, entre as lonas de topo e a banda de rodagem, entre a lona de carcaça e os flancos, no ou no exterior dos flancos, no ou no

exterior da banda de rodagem.

10. Envoltório de pneumático de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que a ou cada zona tampão que contém a composição está situada em uma camada de elastômero de reforço prevista entre a goma interna e a lona de carcaça.

11. Processo para obter um produto à base de borracha conforme definido em uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que consiste em incorporar por trabalho mecânico o sal de ferro (III) no elastômero ou nos elastômeros que fazem parte da composição, para a obtenção da ou de cada zona tampão.

12. Processo de acordo com a reivindicação 11, para obter um produto à base de borracha envolvendo uma carga de reforço, caracterizado pelo fato de que consiste em incorporar no(s) elastômero(s) o sal de ferro (III) ao mesmo tempo em que uma carga é prevista para reforçar a composição.

13. Processo para reduzir a resistência à rodagem de um envoltório de pneumático, caracterizado pelo fato de que consiste em incorporar por trabalho mecânico, no(s) elastômero(s) que constitem o envoltório, um sal de ferro (III) tal como definido em uma das reivindicações 1 a 7.

RESUMO

"PRODUTO À BASE DE BORRACHA, ENVOLTÓRIO DE PNEUMÁTICO E PROCESSOS PARA OBTER UM PRODUTO À BASE DE BORRACHA E PARA REDUZIR A RESISTÊNCIA À RODAGEM DE UM ENVOLTÓRIO DE PNEUMÁTICO"

A presente invenção refere-se a um produto à base de borracha, do tipo que envolve pelo menos uma zona tampão prevista para aprisionar o oxigênio externo ao produto, para proteger da oxidação pelo menos uma zona sensível do produto, ou cada zona tampão, contendo uma composição à base de pelo menos um elastômero que compreende pelo menos um sal de ferro (III) previsto para ativar a oxidação na composição, onde o sal é um sal de ferro (III) de ácido mono-carboxílico aromático que envolve um ou diversos ciclos aromáticos substituídos ou não. Este produto é obtido incorporando-se por trabalho mecânico o sal no elastômero ou nos elastômeros que fazem parte da composição, para a zona tampão. A invenção é vantajosamente realizada em um envoltório de pneumático e confere uma resistência à rodagem melhorada.