



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) PI 1012168-4 B1**



**(22) Data do Depósito:** 12/05/2010

**(45) Data de Concessão:** 20/10/2020

**(54) Título:** COMPOSIÇÃO DE BORRACHA

**(51) Int.Cl.:** C08K 5/00; B60C 1/00; B60C 9/00.

**(30) Prioridade Unionista:** 19/05/2009 FR 0902430.

**(73) Titular(es):** COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN.

**(72) Inventor(es):** KAZUMI MAKIUCHI; SALVATORE PAGANO.

**(86) Pedido PCT:** PCT EP2010056547 de 12/05/2010

**(87) Publicação PCT:** WO 2010/133492 de 25/11/2010

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 18/11/2011

**(57) Resumo:** COMPOSIÇÃO DE BORRACHA, UTILIZAÇÃO DA MESMA, PNEUMÁTICO, COMPÓSITO DE METAL/BORRACHA Composição de borracha utilizável notadamente para a fabricação de pneumáticos, comportando pelo menos um elastômero diênico, uma carga de reforço, um sistema de reticulação, entre 0,2 e 10 pce de um antioxidante como uma parafenileno diamina substituída e entre 0,2 e 10 pce de um acetilacetato de metal alcalino ou alcalino-terroso, em particular escolhido no grupo constituído por Li, Na, K, Mg, Ca e as misturas de tais metais. Este composto de acetilacetato permite reduzir com vantagem o consumo de antioxidante durante o envelhecimento termo-oxidante da composição. Compósito de metal/borracha comportando tal composição e pelo menos um reforço metálico. Pneumático comportando tal composição ou tal compósito.

## “COMPOSIÇÃO DE BORRACHA”

### DOMÍNIO DA INVENÇÃO

**[0001]** O domínio da presente invenção é o das composições de borracha utilizáveis notadamente para a fabricação dos artigos ou produtos semi-acabados de borracha como, por exemplo, dos pneumáticos.

**[0002]** A presente invenção é mais particularmente relativa aos sistemas e agentes antidegradantes destinados a proteger estas composições de borracha contra o envelhecimento devido à oxidação.

### ESTADO DA TÉCNICA

**[0003]** Como se sabe, os vulcanizados de borrachas diênicas essencialmente insaturadas, naturais como sintéticos, devido à presença de duplas ligações sobre as suas cadeias moleculares, são susceptíveis de deteriorar-se mais ou menos rapidamente após uma exposição prolongada na atmosfera, se não forem protegidos, devido a mecanismos conhecidos de oxidação. Estes mecanismos complexos foram lembrados, por exemplo, nos documentos de patentes WO 99/02590 e WO 99/06480. Eles provocam, após rupturas destas duplas ligações e à oxidação das pontes de enxofre, um enrijecimento e uma fragilização dos vulcanizados, degradação que é, por outro lado, acelerada sob a ação conjugada do calor por “termo-oxidação”, ou ainda da luz por “foto-oxidação”.

**[0004]** Estes fenômenos de oxidação puderam ser gradualmente inibidos graças à elaboração e comercialização de diversos agentes antioxidantes dos quais notadamente os derivados de p-fenilenodiamina (“PPD” ou “PPDA”) como, por exemplo, a N-isopropil-N'-fenil-p-fenilenodiamina (“I-PPD”) ou N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilenodiamina (“6-PPD”), derivados da quinoleína (“TMQ”), ao mesmo tempo excelentes antioxidante e antiozonizantes (ver, por exemplo, pedidos de patente WO 2004/033548, WO 2005/063510, WO 2005/133666). Estes antioxidantes hoje são utilizados de maneira sistemática nas composições de borracha diênica, em particular nas composições para pneumáticos, a fim de combater o envelhecimento e um desgaste prematuro dos mesmos.

**[0005]** O inconveniente bem conhecido destes antioxidantes é que a sua

concentração nas composições de borracha diminui naturalmente durante o tempo pela sua própria função química, tendo, além disso, uma forte propensão natural a migrar das zonas mais concentradas para as zonas menos concentradas em antioxidante, tanto e tão bem que o versado na técnica é levado a utilizar quantidades relativamente grandes de produto, o que é relativamente dispendioso e, além disso, prejudicial ao aspecto dos produtos acabados devido um forte poder de manchar de um grande número de agentes antioxidantes, notadamente derivados da p-fenilenodiamina.

**[0006]** Para remediar os inconvenientes acima e assim melhorar ainda a proteção e a resistência ao envelhecimento dos pneumáticos, propôs-se notadamente incorporar a estas bandas de rodagem camadas suplementares de borracha, de elevada concentração de antioxidante, funcionando em certa medida como reservatórios para antioxidante susceptíveis de liberar o antioxidante com o passar do tempo, por migração, em função do tipo de empobrecimento das zonas adjacentes (ver, por exemplo, os documentos patentes WO 2009/029114, EP 1.319.527 ou US 7.082.976).

**[0007]** A utilização de tais reservatórios de antioxidante, embora eficaz, apresenta, contudo o inconveniente de precisar modificar a estrutura interna dos pneumáticos e, portanto, tornar notadamente a sua fabricação mais complexa e mais dispendiosa.

**[0008]** Também, os projetistas de artigos de borracha diênica, notadamente os fabricantes de pneumáticos, estão à procura hoje em dia de soluções novas simples que permitem remediar, pelo menos em parte, os inconvenientes acima citados.

#### BREVE DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

**[0009]** Durante as suas investigações, os Requerentes descobriram uma composição de borracha nova que, durante o seu envelhecimento, tem a particularidade de consumir menos antioxidante e que, portanto, permitindo responder ao objetivo acima.

**[0010]** Consequentemente, um primeiro objeto da invenção refere-se a uma composição de borracha, utilizável notadamente para a fabricação de um pneumático, comportando pelo menos um elastômero diênico, uma carga de reforço, um sistema de reticulação, entre 0,2 e 10 pce de um antioxidante e entre 0,2 e 10 pce de um

acetilacetato de metal alcalino ou alcalino-terroso.

**[0011]** Graças à presença do acetilacetato específico acima, observou-se de maneira inesperada uma redução notável do consumo de antioxidante nas composições de borracha, durante o envelhecimento destas últimas.

**[0012]** A longevidade dos vulcanizados de borrachas pode assim ser melhorada, em particular a dos pneumáticos que podem ser submetidas ser submetidas de maneira conhecida a condições de rodagem particularmente severas, notadamente sob atmosfera úmida e corrosiva.

**[0013]** A presente invenção refere-se igualmente à utilização de uma composição de acordo com a invenção para a fabricação de artigos ou de produtos semi-acabados de borrachas, particularmente de pneumáticos, notadamente as destinadas a equipar veículos de motor de tipo passeio, de SUV ("Sport Utility Vehicles"), duas rodas (notadamente bicicletas, motocicletas), aviões, como veículos industriais escolhidos entre furgões, "carga-pesada"-ou seja, metrô, ônibus, veículos de transporte rodoviário (caminhões, tratores, reboques), veículos de tipo off-road como agrícolas ou de engenharia civil-, outros veículos de transporte ou de manutenção.

**[0014]** A invenção refere-se igualmente em si a qualquer artigo ou produto semi-acabado de borracha, em particular pneumático, comportando uma composição de acordo com a invenção.

**[0015]** A invenção tem igualmente por objeto a utilização de uma composição de acordo com a invenção para a fabricação de um compósito de metal/borracha comportando uma composição de borracha e pelo menos um reforço metálico susceptível de aderir à referida composição de borracha.

**[0016]** A invenção tem igualmente por objeto um compósito de metal/borracha comportando uma composição de borracha diênica de acordo com a invenção e pelo menos um reforço metálico susceptível de aderir à referida composição de borracha.

**[0017]** A invenção assim como as suas vantagens serão compreendidas facilmente frente à descrição e os exemplos de realização que seguem, bem como da figura única relativa a estes exemplos que esquematiza em corte radial, um pneumático com armadura de carcaça radial de acordo com a invenção, incorporando

uma composição de acordo com a invenção.

#### MEDIÇÕES E TESTES UTILIZADOS

**[0018]** As composições de borracha de acordo com a invenção são caracterizadas, antes e após a cura, como indicado a seguir.

##### A) PLASTICIDADE MOONEY

**[0019]** Utiliza-se um consistômetro oscilante como descrito na norma francesa NF T 43-005 (1991). A medida de plasticidade Mooney faz-se de acordo com o princípio seguinte: a composição no estado não vulcanizado (isto é, antes de cura) é modelada em um recinto cilíndrico aquecido a 100°C. Após um minuto de pré-aquecimento, o rotor gira o corpo de prova a 2 rpm e mede-se o torque útil para manter este movimento após 4 minutos de rotação. A plasticidade Mooney (ML 1+4) é expressa em “unidade Mooney” (UM, com 1 UM = 0.83 N.m).

##### B) TEMPOS DE CALCINAÇÃO

**[0020]** As medições são efetuadas a 130°C, de acordo com a norma francesa NF T 43-005 (1991). A evolução do índice consistométrico em função do tempo permite determinar o tempo de calcinação das composições de borracha, apreciada de acordo com a norma acima citada pelo parâmetro T5 (casos de um grande rotor), expressa em minutos, e definida como o tempo necessário para obter um aumento do índice consistométrico (expresso em UM) de 5 unidades acima do valor mínimo medido para este índice.

##### C) REOMETRIA

**[0021]** As medições são efetuadas a 150°C com um reômetro de câmara oscilante, de acordo com a norma DIN 53529-parte 3 (Junho de 1983). A evolução do torque reométrico em função do tempo descreve a evolução do enrijecimento da composição depois da reação de vulcanização. As medições são tratadas de acordo com a norma DIN 53529-parte 2 (Março de 1983):  $T_{\alpha}$  (por exemplo,  $T_{95}$ ) é o tempo necessário para atingir uma conversão de  $\alpha\%$ , ou seja,  $\alpha\%$  (por exemplo, 95%) do desvio entre os torques mínimos e máximos.

##### D) TESTES DE TRAÇÃO

**[0022]** Estes testes permitem determinar as tensões de elasticidade e as

propriedades de ruptura. Exceto indicação diferente, são efetuados de acordo com a norma francesa NF T 46-002 de Setembro de 1988. As medições de módulo foram efetuadas em tração, exceto indicação expressa diferente de acordo com a norma ASTM D 412 de 1998 (corpo de prova “C”); mede-se em segundo alongamento (isto é, após um ciclo de acomodação) os módulos secantes verdadeiros, ou seja, trazidos na seção real do corpo de prova 10%, a 100% e 300% de alongamento, notados respectivamente E10, E100 e E300 e expressos em MPa (condições normais de temperatura e higrometria de acordo com a norma ASTM D 1349 de 1999). Mede-se igualmente as tensões à ruptura (em MPa) e os alongamentos à ruptura (%). Todas as medições de tração são efetuadas nas condições normais de temperatura ( $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ) e higrometria ( $50 \pm 5\%$  de umidade relativa), de acordo com a norma francesa NF T 40-101 (Dezembro de 1979).

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

**[0023]** Na presente descrição, exceto indicação expressa em contrário, todas as percentagens (%) indicadas são % em massa.

**[0024]** Por outro lado, qualquer intervalo de valores designado pela expressão “entre a e b” representa o domínio de valores indo de a a menos de b (ou seja, limites a e b excluídos) enquanto que qualquer intervalo de valores designado pela expressão “a a b” significa o domínio de valores que vão de a até b (ou seja, incluindo os limites estritos a e b).

**[0025]** A composição da invenção é uma composição de borracha à base de (isto é, comportando a mistura ou o produto de reação) pelo menos um elastômero diênico, uma carga de reforço, um sistema de reticulação, entre 0,2 e 10 pce de um antioxidante; ela tem, além disso, por característica nova e essencial comportar entre 0,2 e 10 pce de um acetil-acetonato de metal alcalino ou alcalino-terroso.

#### A) ELASTÔMERO DIÊNICO

**[0026]** Por elastômero (ou indistintamente borracha) “diênico”, entende-se de maneira conhecida um elastômero procedente pelo menos em parte (isto é, homopolímero ou um copolímero) de monômeros dieno (monômeros portadores de duas duplas ligações carbono-carbono, conjugadas ou não).

**[0027]** Os elastômeros diênicos podem ser classificados de maneira conhecida em duas categorias: os ditos “essencialmente insaturados” e os ditos “essencialmente saturados”. Geralmente, entende-se aqui por elastômero diênico “essencialmente insaturado” um elastômero diênico procedente pelo menos em parte de monômeros dienos conjugados, tendo uma taxa de motivos ou unidades de origem diênica (dieno conjugados) que é superior a 15% (% moles). É assim, por exemplo, que elastômeros diênicos como as borrachas butila ou os copolímeros de dieno e alfa-olefinas tipo EPDM não entram na definição precedente e podem ser qualificados notadamente de elastômeros diênicos “essencialmente saturados” (taxas de motivos de origem diênica fraca ou muito fraca, sempre inferior a 15%). Na categoria dos elastômeros diênicos “essencialmente insaturados”, entende-se em particular por elastômero diênico “fortemente insaturado” um elastômero diênico tendo uma taxa de motivos de origem diênica (dienos conjugados) que é superior a 50%.

**[0028]** Estas definições sendo dadas, entende-se mais particularmente por elastômero diênico susceptível de ser empregado nas composições de acordo com a invenção:

(a) qualquer homopolímero obtido por polimerização de um monômero dieno conjugado, tendo preferivelmente de 4 a 12 átomos de carbono;

(b) qualquer copolímero obtido por copolimerização de um ou vários dienos conjugados entre si ou com um ou vários compostos de vinila aromática tendo preferivelmente de 8 a 20 átomos de carbono;

(c) um copolímero ternário obtido por copolimerização de etileno,  $\alpha$ -olefina tendo preferivelmente de 3 a 6 átomos de carbono com um monômero dieno não conjugado tendo preferivelmente de 6 a 12 átomos de carbono, como, por exemplo, os elastômeros obtidos a partir de etileno, propileno com um monômero dieno não conjugado do tipo acima citado como notadamente o hexadieno-1,4, o etilideno norborneno, o dicitopentadieno;

(d) um copolímero de isobuteno e de isopreno (borracha butila), bem como as versões halogenadas, em particular cloradas ou tratadas, deste tipo de copolímero.

**[0029]** Embora seja aplicável a qualquer tipo de elastômero diênico, o versado na

técnica do pneumático compreenderá que a presente invenção em primeiro lugar é realizada com elastômeros diênicos essencialmente insaturados, em particular do tipo (a) ou (b) acima.

**[0030]** Mais preferivelmente, o elastômero diênico é escolhido no grupo constituído pelos polibutadienos (BR), pela borracha natural (NR), poliisoprenos de síntese (IR), pelos copolímeros de butadieno, os copolímeros de isopreno, e as misturas destes elastômeros. Tais copolímeros são escolhidos preferivelmente no grupo constituído pelos copolímeros de butadieno-estireno (SBR), quer estes sejam preparados por polimerização em emulsão (ESBR) quer em solução (SSBR), os copolímeros de isopreno-butadieno (BIR), os copolímeros de isopreno-estireno (SIR) e os copolímeros de isopreno-butadieno-estireno (SBIR).

**[0031]** Os elastômeros podem ser, por exemplo, de blocos, estatísticas, sequenciados, microssequenciados, e ser preparados em dispersão ou solução; eles podem ser copulados e/ou estrelados ou ainda funcionalizados com um agente de copulação e/ou de formação de estrela ou de funcionalização. Para uma copulação com negro de fumo, pode-se citar, por exemplo, grupos funcionais que compreendem uma ligação C-Sn ou os grupos funcionais aminados como benzofenona, por exemplo; para uma copulação com carga inorgânica de reforço como sílica, pode-se citar, por exemplo, grupos funcionais de silanol ou polissiloxano tendo uma extremidade silanol (como descritos, por exemplo, em US 6.013.718), grupos alcóxissilanos (como descritos, por exemplo, em US 5.977.238), grupos carboxílicos (como descritos, por exemplo, em US 6.815.473 ou US 2006/0089445) ou ainda os grupos poliéteres (como descritos, por exemplo, em US 6.503.973). A título de outros exemplos de tais elastômeros funcionalizados, podem-se citar igualmente elastômeros (como SBR, BR, NO. ou IR) do tipo epoxidados.

**[0032]** Convém os polibutadienos e em particular os tendo um teor (% molar) em unidades-1,2 compreendida entre 4% e 80% ou os tendo um teor (% molar) em cis-1,4 superiores a 80%, poliisoprenos, os copolímeros de butadieno-estireno e em particular os tendo um Tg (temperatura de transição vítrea, medida de acordo com a norma ASTM D3418) compreendida entre 0°C e 70°C e mais particularmente entre-



10°C e-60°C, e/ou um teor de estireno compreendido entre 5% e 60% em peso e mais particularmente entre 20% e 50%, um teor (% molar) em ligações-1,2 da parte butadiênica compreendido entre 4% e 75%, um teor (% molar) de ligações trans-1,4 compreendido entre 10% e 80%, os copolímeros de butadieno-isopreno e notadamente os tendo um teor de isopreno compreendido entre 5% e 90% em peso e um Tg-de 40°C-a 80°C, os copolímeros de isopreno-estireno e notadamente os tendo um teor de estireno compreendido entre 5% e 50% em peso e um Tg compreendido entre-25°C e-50°C. No caso dos copolímeros de butadieno-estireno-isopreno convêm notadamente os tendo um teor de estireno compreendido entre 5% e 50% em peso e mais particularmente compreendido entre 10% e 40%, um teor de isopreno compreendido entre 15% e 60% em peso e mais particularmente entre 20% e 50%, um teor de butadieno compreendido entre 5% e 50% em peso e mais particularmente compreendido entre 20% e 40%, um teor (% molar) de unidades-1,2 da parte butadiênica compreendido entre 4% e 85%, um teor (% molar) de unidades trans-1,4 da parte butadiênica compreendido entre 6% e 80%, um teor (% molar) de unidades-1,2 mais-3,4 da parte isoprênica compreendido entre 5% e 70% e um teor (% molar) de unidades trans-1,4 da parte isoprênica compreendido entre 10% e 50%, e mais geralmente qualquer copolímero butadieno-estireno-isopreno tendo um Tg compreendido entre-20°C e-70°C.

**[0033]** De acordo com um modo de realização particular, o elastômero diênico majoritário em peso (em particular em mais de 50 pce) é um SBR, quer se trate de um SBR preparado em emulsão (“ESBR”) ou de um SBR preparado em solução (“SSBR”), ou uma fração (mistura) SBR/BR, SBR/NR (ou SBR/IR), BR/NR (ou BR/IR), ou ainda SBR/BR/NR (ou SBR/BR/IR). Este é o caso em particular quando as composições da invenção são destinadas a constituir, nos pneumáticos, as matrizes de borracha de certas bandas de rodagem (por exemplo, para veículos de passeio). No caso de um elastômero SBR (ESBR ou SSBR), utiliza-se notadamente um SBR tendo um teor de estireno médio, por exemplo, compreendido entre 20% e 35% em peso, ou um teor de estireno elevado, por exemplo, de 35 a 45%, um teor de ligações vinílicas da parte butadiênica compreendido entre 15% e 70%, um teor (% molar) em ligações trans 1,4

compreendido entre 15% e 75% e um Tg compreendido entre -10°C e -55°C; tal SBR pode ser utilizado com vantagem em mistura com BR possuindo preferivelmente mais de 90% (% molar) de ligações cis-1,4.

**[0034]** De acordo com outro modo de realização particular, o elastômero diênico majoritário em peso (em particular para mais de 50 pce) é um elastômero isoprênico. Este é o caso em particular quando as composições da invenção são destinadas a constituir, nos pneumáticos, as matrizes de borracha de certas bandas de rodagem (por exemplo, para veículos industriais), lonas de armadura de topo (por exemplo, lonas de trabalho, lonas de proteção ou lonas de encolhimento), lonas de reforço de carcaça, flancos, talões, protetores, sub-camadas, blocos de borracha e outras gomas internas assegurando a conversão entre as zonas acima citadas dos pneumáticos.

**[0035]** Por “elastômero isoprênico”, entende-se de maneira conhecida um homopolímero ou um copolímero de isopreno, em outros termos um elastômero diênico escolhido no grupo constituído pela borracha natural (NO.), poliisoprenos de síntese (IR), os diferentes copolímeros de isopreno e as misturas destes elastômeros. Entre os copolímeros de isopreno, cita-se em particular os copolímeros de isobuteno-isopreno (borracha butila-HR), isopreno-estireno (SIR), de isopreno-butadieno (BIR) ou isopreno-butadieno-estireno (SBIR). Este elastômero isoprênico é preferivelmente borracha natural ou poliisopreno cis-1,4 de síntese; entre estes poliisoprenos de síntese, são utilizados preferivelmente poliisoprenos tendo uma taxa (% molar) de ligações cis-1,4 superior a 90%, mais preferivelmente ainda superior a 98%.

**[0036]** De acordo com outro modo de realização particular, notadamente quando ela é destinada a um flanco de pneumático, a uma borracha de estanqueidade (“inner liner”) de pneu sem câmara (ou outro elemento impermeável ao ar), a composição de acordo com a invenção pode conter pelo menos um elastômero diênico essencialmente saturado, em particular pelo menos um copolímero EPDM ou uma borracha butila (eventualmente clorada ou bromada), quer estes copolímeros sejam utilizados sozinhos ou misturados com elastômeros diênicos fortemente insaturados tais como foram citados previamente, notadamente NR ou IR, BR ou SBR.

**[0037]** De acordo com outro modo de realização particular da invenção, a

composição de borracha compreende uma fração de um (um ou vários) elastômero diênico dito “com elevado Tg” apresentando um Tg compreendido entre -70°C e 0°C e de um (um ou vários) elastômero diênico dito “de baixo Tg” compreendido entre -110°C e -80°C, mais preferivelmente entre -105°C e -90°C. O elastômero a elevado Tg é escolhido preferivelmente no grupo constituído por S-SBr, os E-SBR, pela borracha natural, poliisoprenos de síntese (apresentando uma taxa (% molar) de encadeamentos cis-1,4 preferivelmente superior a 95%), os BIR, o SIR, os SBIR, e as misturas destes elastômeros. O elastômero de baixo Tg compreende preferivelmente unidades butadieno de acordo com uma taxa (% molar) pelo menos igual a 70%; ele consiste preferivelmente em um polibutadieno (BR) apresentando uma taxa (% molar) de encadeamentos cis-1,4 superior a 90%.

**[0038]** Em conclusão, a composição de borracha da invenção pode conter um único ou vários elastômeros diênicos, este último ou estes últimos podendo, além disso, ser utilizado (s) em associação com qualquer tipo de elastômero sintético diferente de diênico, ou mesmo com polímeros diferentes dos elastômeros, por exemplo, polímeros termoplásticos.

#### B) CARGA DE REFORÇO

**[0039]** A composição da invenção comporta qualquer tipo de carga dita de reforço conhecida devido às suas capacidades de reforçar uma composição de borracha utilizável para a fabricação de pneumáticos, por exemplo, uma carga orgânica como o negro de fumo, uma carga inorgânica de reforço como sílica à qual é associado de maneira conhecida um agente de copulação, ou ainda uma mistura destes dois tipos de carga.

**[0040]** Tal carga de reforço consiste tipicamente em nanopartículas cujo tamanho médio (em massa) é inferior ao micrômetro, geralmente inferior a 500 nm, com maior frequência compreendido entre 20 e 200 nm, em particular e mais preferivelmente compreendido entre 20 e 150 nm.

**[0041]** De maneira preferencial, a taxa de carga de reforço total (em particular de sílica ou de negro de fumo ou uma mistura de sílica e negro de fumo) está compreendida entre 30 e 150 pce. Além de 150 pce, existe um risco de aumento da

histerese e, portanto, a resistência à rotação dos pneumáticos. Por esta razão, a taxa de carga de reforço total é compreendida preferivelmente em um domínio de 40 a 120 pce.

**[0042]** A título de exemplo particularmente preferencial, em particular para um uso em uma composição de borracha interna ao pneumático da invenção, utiliza-se de 30 a 100 pce, em particular de 40 para 80 pce de negro de fumo, de sílica, ou de uma mistura de sílica e negro de fumo.

**[0043]** A título de outro exemplo particularmente preferencial, em particular para um uso em uma composição de borracha externa ao pneumático da invenção, utiliza-se de 40 a 150 pce, em particular de 50 a 120 pce de negro de fumo, de sílica, ou uma mistura de sílica e de negro de fumo.

**[0044]** Como negros de fumo convêm todos os negros de fumo, notadamente os negros do tipo HAF, ISAF, SAF convencionalmente utilizados nos pneumáticos ou as suas bandas de rotação (negros ditos de tipo pneumático). Entre estes, cita-se mais particularmente os negros de fumo das séries 100, 200, 300, 600 ou 700 (tipos ASTM), como, por exemplo, os negros N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, N550, N683, N772. Os negros de fumo poderiam, por exemplo, já ser incorporados ao elastômero diênico, notadamente isoprênico sob forma de mistura padrão (ver, por exemplo, pedidos WO 97/36724 ou WO 99/16600).

**[0045]** Como exemplos de cargas orgânicas diferentes de negros de fumo, pode-se citar cargas orgânicas de polivinila funcionalizada tais como descritas nos pedidos WO-A-2006/069792, WO-A-2006/069793, WO-A-2008/003434 e WO-A-2008/003435.

**[0046]** Por “carga inorgânica de reforço”, deve ser entendida aqui qualquer carga inorgânica ou mineral, independentemente da sua cor e a sua origem (natural ou de síntese), ainda chamada carga “branca” ou às vezes carga “clara” em oposição ao negro de fumo, capaz de reforçar ela sozinha, sem outro meio que um agente de copulação intermediário, uma composição de borracha destinada à fabricação de pneumáticos, em outros termos apta a substituir, na sua função de reforço, um negro de fumo convencional de tipo pneumático; tal carga caracteriza-se geralmente, de maneira conhecida, pela presença de grupos hidroxila (-OH) na sua superfície.

**[0047]** Como cargas inorgânicas de reforços convêm notadamente cargas minerais do tipo silicosa, preferivelmente a sílica ( $\text{SiO}_2$ ). A sílica utilizada pode ser qualquer sílica de reforço conhecida do versado na técnica, notadamente qualquer sílica precipitada ou pirogenada apresentando uma superfície BET bem como uma superfície específica CTAB todas as duas inferiores a  $450 \text{ m}^2/\text{g}$ , preferivelmente de 30 para  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ , notadamente entre 60 e  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ . A títulos de sílicas precipitados altamente dispersíveis (ditas “HDS”), cita-se, por exemplo, as sílicas Ultrasil 7000 e Ultrasil 7005 da empresa Degussa, as sílicas Zeosil 1165MP, 1135MP e 1115MP da empresa Rhodia, a sílica Hi-Sil EZ150G da empresa PPG, as sílicas Zeopol 8715, 8745 e 8755 da Empresa Huber.

**[0048]** Para copular a carga inorgânica de reforço ao elastômero diênico, utiliza-se de maneira bem conhecida um agente de copulação (ou agente de ligação) pelo menos bifuncional destinado a assegurar uma conexão suficiente, de natureza química e/ou física, entre a carga inorgânica (superfície das suas partículas) e o elastômero diênico. Utiliza-se em particular organossilanos ou poliorganossiloxanos pelo menos bifuncionais.

**[0049]** Utiliza-se notadamente silanos polissulfurados, ditos “simétricos” ou “assimétricos” de acordo com a sua estrutura particular, como descritos, por exemplo, nos pedidos WO03/002648 (ou US 2005/016651) e WO03/002649 (ou US 2005/016650).

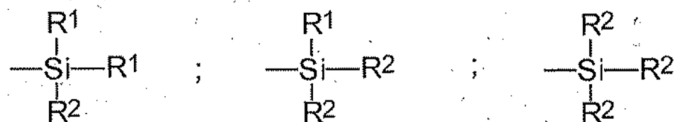
**[0050]** Convêm, em particular, sem que a definição seguinte seja limitativa, silanos polissulfurados respondendo à fórmula geral (I) seguinte:

(I)  $\text{Z-A-S}_x\text{-A-Z}$ , no qual:

-x é um inteiro de 2 a 8 (preferivelmente de 2 a 5);

-os símbolos A, idênticos ou diferentes, representam um radical hidrocarboneto divalente (preferivelmente um grupamento alquilenos em  $\text{C}_1\text{C}_{18}$  ou um grupamento arileno em  $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ , mais particularmente um alquilenos  $\text{C}_1\text{C}_{10}$ , notadamente em  $\text{C}_1\text{C}_4$ , em particular propileno);

-os símbolos Z, idênticos ou diferentes, respondem a uma das três fórmulas seguintes:



em que:

-radicais  $\text{R}^1$ , substituídos ou não substituídos, idênticos ou diferentes entre si, representam um grupo alquila em  $\text{C}_1\text{C}_{18}$ , cicloalquila em  $\text{C}_5\text{C}_{18}$  ou arila em  $\text{C}_6\text{C}_{18}$  (preferivelmente grupos alquila  $\text{C}_1\text{C}_6$ , ciclo-hexila ou fenila, notadamente grupos alquila em  $\text{C}_1\text{C}_4$ , mais particularmente a metila e/ou a etila).

-radicais  $\text{R}^2$ , substituídos ou não substituídos, idênticos ou diferentes entre si, representam um grupo alcoxila em  $\text{C}_1\text{C}_{18}$  ou cicloalcoxila em  $\text{C}_5\text{C}_{18}$  (preferivelmente um grupo escolhido entre as alcoxilas em  $\text{C}_1\text{C}_8$  e cicloalcoxilas em  $\text{C}_5\text{C}_8$ , mais preferivelmente ainda um grupo escolhido entre as alcoxilas em  $\text{C}_1\text{C}_4$ , em particular metoxila e etoxila).

**[0051]** No caso de uma mistura de alcoxissilanos polissulfurados que respondem à fórmula (I) acima, notadamente misturas usuais disponíveis comercialmente, o valor médio dos “x” é um número fracionário preferivelmente compreendido entre 2 e 5, mais preferivelmente próximo de 4. Mas a invenção pode também com vantagem ser realizada, por exemplo, com alcoxissilanos dissulfurados ( $x = 2$ ).

**[0052]** A título de exemplos de silanos polissulfurados, cita-se mais particularmente os polissulfuretos (notadamente dissulfetos, trissulfetos ou tetrassulfetos) de bis (alcoxil ( $\text{C}_1\text{C}_4$ )-alquil ( $\text{C}_1\text{C}_4$ ) silil-alquil ( $\text{C}_1\text{C}_4$ )), como, por exemplo, os polissulfetos de bis-(3-trimetóxisililpropil) ou de bis (3-trietóxisililpropila). Entre estes compostos, utiliza-se em particular tetrassulfeto de bis-(3-trietóxisililpropil), abreviado TESPT, de fórmula  $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_2]_2$  ou o dissulfeto de bis (trietóxi sililpropila), abreviado TESP, de fórmula  $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}]_2$ . Cita-se igualmente a título de exemplos preferenciais os polissulfetos (notadamente dissulfetos, trissulfetos ou tetrassulfetos) de bis (monoalcoxil ( $\text{C}_1\text{C}_4$ )-dialquil ( $\text{C}_1\text{C}_4$ ) sililpropila), mais particularmente tetrassulfeto de bis-monoetoxidimetilsililpropila como descrito no pedido de patente WO 02/083782 acima citado (ou US 7.217.751).

**[0053]** A título de exemplo de agentes de copulação diferente de um alcoxisilano polissulfurado, cita-se notadamente POS (poliorganosiloxanos) bifuncionais ou ainda polissulfuretos de hidroxissilano ( $R^2 = OH$  na fórmula I acima) tal como foi descrito, por exemplo, nos pedidos de patente WO 02/30939 (ou US 6.774.255), WO 02/31041 (ou US 2004/051210), e WO2007/061550, ou ainda silanos ou POS portadores de grupamentos funcionais azo-dicarbonila, tal como foi descrito, por exemplo, nos pedidos de patente WO 2006/125532, WO 2006/125533, WO 2006/125534.

**[0054]** A título de exemplos outros silanos sulfurados, cita-se, por exemplo, silanos portadores pelo menos de uma função tiol (-HS) (ditos mercaptossilanos) e/ou de pelo menos uma função tiol bloqueado, como descritos, por exemplo, nas patentes ou pedidos de patente US 6.849.754, WO 99/09036, WO 2006/023815, WO 2007/098080.

**[0055]** Naturalmente poderiam ser utilizadas igualmente misturas dos agentes de copulação previamente descritas, como descrito notadamente no pedido WO 2006/125534 acima citado.

**[0056]** Nas composições de borracha da invenção, quando elas são reforçadas por uma carga inorgânica como a sílica, o teor de agente de copulação é compreendido preferivelmente entre 2 e 15 pce, mais preferivelmente entre 3 e 12 pce.

**[0057]** O versado na técnica compreenderá que a título de carga equivalente da carga inorgânica de reforço descrita no presente para, poderia ser utilizada uma carga de reforço de outra natureza, notadamente orgânica como o negro de fumo, dado que esta carga de reforço seria recoberta de uma camada inorgânica como sílica, ou comportaria em sua superfície sítios funcionais, notadamente hidroxilas, necessitando a utilização de um agente de copulação para estabelecer a ligação entre a carga e o elastômero. A título de exemplo, pode-se citar, por exemplo, negros de fumo para pneumáticos tais como foram descritos, por exemplo, nos documentos de patentes WO 96/37547, WO 99/28380.

### C) SISTEMA DE RETICULAÇÃO

**[0058]** O sistema de reticulação é preferivelmente um sistema de vulcanização, ou

seja, um sistema à base de enxofre (ou de um agente doador de enxofre) e um acelerador primário de vulcanização. Para este sistema de vulcanização de base vêm acrescentar-se, incorporados durante a primeira fase não-produtiva e/ou durante a fase produtiva como descritas ulteriormente, diversos aceleradores secundários ou ativadores de vulcanização conhecidos como óxido de zinco, de ácido esteárico ou compostos equivalentes, derivados guanídicos (em particular difenilguanidina).

**[0059]** O enxofre é utilizado a uma taxa preferencial compreendida entre 0,5 e 12 pce, em particular entre 1 e 10 pce. O acelerador primário de vulcanização é utilizado a uma taxa preferencial compreendida entre 0,5 e 10 pce, mais preferivelmente compreendida entre 0,5 e 5,0 pce.

**[0060]** Pode-se utilizar como acelerador qualquer composto susceptível de agir como acelerador de vulcanização dos elastômeros diênicos na presença de enxofre, notadamente aceleradores do tipo tiazóis bem como os seus derivados, aceleradores de tipos tiuranos, ditiocarbamatos de zinco. Estes aceleradores primários são escolhidos preferivelmente no grupo constituído por dissulfeto de 2-mercaptobenzotiazila (abreviado “MBTS”), N-ciclo-hexil-2-benzotiazila sulfenamida (abreviado “CBS”), N,N-diciclo-hexil-2-benzotiazila sulfenamida (abreviado “DCBS”), N-terc-butil-2-benzotiazila sulfenamida (abreviado “TBBS”), N-ter-butil-2-benzotiazila sulfenimida (abreviado “TBSI”) e as misturas destes compostos.

#### D) ANTIOXIDANTE

**[0061]** A composição da invenção tem por característica comportar entre 0,2 e 10 pce de um agente antioxidante, preferivelmente entre 0,3 e 6 pce, mais preferivelmente entre 0,5 e 4 pce de tal antioxidante.

**[0062]** O antioxidante utilizado na composição da invenção é qualquer antioxidante apto a retardar de maneira conhecida o envelhecimento dos vulcanizados de borracha atribuível à ação do oxigênio.

**[0063]** Podem-se citar notadamente os derivados do para-fenileno diaminas (abreviado “PPD” ou “PPDA”), ainda designados de maneira conhecida como para-fenileno diaminas substituídas, como, por exemplo, a N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenileno-diamina (mais conhecida sob o termo abreviado “6-PPD”), a N-isopropil-N'-



fenil-p-fenilenodiamina (abreviado “I-PPD”), a fenil-ciclohexil-p-fenileno-diamina, a N,N'-di (l,4-dimetil-pentil)-p-fenileno-diamina, a N,N'-diaril-p-fenileno diamina (DTPD), a diaril-p-fenileno-diamina (DAPD), a 2,4,6-tris-(NL, 4-dimetilpentil-p-fenilenodiamino)-l, 3,5-triazina, e as misturas de tais diaminas.

**[0064]** Podem-se igualmente citar os derivados da quinoleína (“TMQ”) como, por exemplo, a 1,2-di-hidro-2,2,4-trimetilquinoleína e a 6-etóxi-l, 2-dihidro-2,2,4-trimetil-quinoleína.

**[0065]** Podem-se igualmente citar as difenilaminas ou trifenilaminas substituídas, como descrito, por exemplo, nos pedidos WO 2007/121936 e WO 2008/055683, em particular a 4,4'-bis (isopropilamino)-trifenilamina, a 4,4'-bis (l, 3-dimetilbutilamino)-trifenilamina, a 4,4'-bis (l,4-dimetilpentilamino)-trifenilamina.

**[0066]** Podem-se igualmente citar os dialquilthiodipropionatos ou ainda antioxidantes fenólicos, notadamente da família de 2,2'-metileno-bis [4-alquila (C<sub>1</sub>C<sub>10</sub>)-6-alquila(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>) fenóis, tais como foram descritos notadamente no pedido WO 99/02590 acima citado.

**[0067]** Naturalmente, na presente descrição, o termo antioxidante pode designar ao mesmo tempo um composto antioxidante único ou uma mistura dos vários compostos antioxidantes.

**[0068]** Preferivelmente, o antioxidante é escolhido no grupo constituído pelas p-fenileno diaminas substituídas, difenilaminas substituídas, trifenilaminas substituídos, derivados da quinoleína, e pelas misturas de tais compostos; mais preferivelmente ainda, o antioxidante é escolhido no grupo constituído pelas p-fenileno diaminas substituídas e as misturas de tais diaminas.

#### E) ACETILACETONATO

**[0069]** Uma característica essencial da composição de acordo com a invenção é que ela contém entre 0,2 e 10 pce de um acetilacetato de um metal alcalino ou alcalino-terroso.

**[0070]** Abaixo de 0,2 pce, o efeito técnico visado corre o risco de ser insuficiente, enquanto que além de 10 pce, expõe-se a um aumento dos custos e o risco de degradar certas propriedades mecânicas das composições, tanto no estado inicial

como após o envelhecimento. Por estas diferentes razões, a referida taxa de composto acetilacetato é compreendida preferivelmente entre 0,3 e 6 pce, ainda mais preferivelmente compreendida entre 0,5 e 4 pce.

**[0071]** Lembra-se aqui que o grupo dos metais alcalinos é o dos elementos químicos univalentes situados na primeira coluna da classificação periódica e que não compreendem o hidrogênio (H); na ordem do número atômico crescente, os metais alcalinos são o lítio, o sódio, o potássio, o rubídio, o célio e frâncio. O grupo dos metais alcalino-terrosos é o dos elementos químicos do grupo 2 (ou IIa) da tabela periódica; por ordem de número atômico crescente, os metais alcalino-terrosos são o berílio, o magnésio, o cálcio, o estrôncio, o bário e o rádio.

**[0072]** Preferivelmente, o metal do acetilacetato é escolhido no grupo constituído pelo Li (lítio), Na (sódio), K (potássio), Mg (magnésio), Ca (cálcio) e as misturas de tais metais. Mais preferivelmente ainda, o acetilacetato escolhido é o acetilacetato de magnésio ou o acetilacetato de cálcio.

**[0073]** Naturalmente, na presente descrição, o termo acetilacetato pode designar ao mesmo tempo um composto acetilacetato único ou uma mistura de vários compostos acetilacetatos.

**[0074]** Os acetilacetatos previamente descritos, em particular os de cálcio ou magnésio, são bem conhecidos e foram utilizados essencialmente até agora como catalisadores de polimerização de polímeros (ver, por exemplo, WO 95/03348 e WO 96/03455) ou ainda como estabilizadores de polímeros de tipo policloreto de vinila ou PVC (ver, por exemplo, pedidos WO 97/40094 e WO 98/55440).

#### F) OUTROS CONSTITUINTES

**[0075]** As composições de borracha de acordo com a invenção podem comportar igualmente a totalidade ou parte dos aditivos habitualmente utilizados nas composições de borracha destinadas à fabricação de pneumáticos, como, por exemplo, plastificantes ou os óleos de extensão quer estes últimos sejam de natureza aromática ou não aromática, notadamente óleos muito fracamente ou não aromáticos (por exemplo, óleos parafínicos, naftênicos hidrogenados, óleos MÊS ou TDAE), óleos vegetais, plastificantes éteres, os plastificantes ésteres (por exemplo os trioleatos de

glicerol), cargas diferentes das acima citadas, por exemplo, das cargas lamelares, resinas plastificantes hidrocarbonetos que apresentam um elevado Tg, preferivelmente superiores a 30°C, como descritas, por exemplo, nos pedidos WO2005/087859, WO 2006/061064 e WO 2007/017060, e as misturas de tais compostos, outros agentes antidegradantes ou agentes anti-envelhecimento como, por exemplo, antiozonizantes, os aceleradores, ativadores ou retardadores da vulcanização, os agentes anti-reversão como, por exemplo, o hexametilenotiosulfato de sódio ou o N,N'-m-fenileno-biscitraconimida, os receptores e doadores de metileno (por exemplo resorcinol, HMT ou H3M) ou outras resinas de reforço, bismaleimidas, outros sistemas promotores de adesão no que diz respeito a reforços metálicos notadamente de bronze, como, por exemplo, sais metálicos como sais orgânicos de cobalto ou de níquel. O versado na técnica saberá ajustar a formulação da composição em função das suas necessidades particulares.

**[0076]** As composições de borracha da invenção podem igualmente conter ativadores de copulação quando que um agente de copulação é utilizado, agentes de recobrimento da carga inorgânica quando uma carga inorgânica é utilizada, ou mais geralmente agentes de ajuda à realização susceptíveis de maneira conhecida, graças a uma melhoria da dispersão da carga na matriz de borracha e uma redução da viscosidade das composições, de melhorar a sua faculdade de aplicação ao estado no vulcanizado. Estes agentes de recobrimento são bem conhecidos (ver, por exemplo, os pedidos de patente WO 2006/125533, WO 2007/017060 e WO 2007/003408), cita-se, por exemplo, dos hidroxissilanos ou silanos hidrolisáveis como hidroxissilanos, alquilcoxissilanos, notadamente dos alquiltrióxissilanos como, por exemplo, o 1-octil-tri-etoxissilano, polióis (por exemplo, dióis ou trióis), poliéteres (por exemplo, polietileno-glicóis), aminas primárias, secundárias ou terciárias (por exemplo, dos triálcanol-aminas), poliorganossiloxanos hidroxilados ou hidrolisáveis (por exemplo  $\alpha$ ,  $\omega$ -dihidróxi-poli-organossilanos (notadamente  $\alpha$ , $\omega$ -di-hidróxi-polidimetil siloxanos).

**[0077]** De acordo com um modo preferencial de realização da invenção, sobretudo quando a composição da invenção for destinada a constituir uma matriz de calandragem de um reforço metálico, a composição comporta, em associação com o

composto acetilacetato previamente descrito, pelo menos um composto de cobalto de acordo com uma taxa preferencial compreendida entre 0,1 e 10 pce, mais preferivelmente entre 0,3 e 6 pce, em particular entre 0,5 e 4 pce. Constatou-se que certa sinergia poderia existir com efeito entre os dois compostos, que se traduzem, por outro lado, em uma melhoria do desempenho adesivo em condições de envelhecimento térmico e úmido.

**[0078]** Este composto de cobalto é preferivelmente um composto orgânico de cobalto, escolhido mais preferivelmente no grupo constituído pelos abietatos, acetatos, acetilacetatos, benzoatos, butiratos, formato, linoleatos, maleatos, oleatos, propionatos, talatos, naftenatos, resinatos, estearatos, e as misturas (ou seja, sais, complexos, ou outros derivados mistos) de tais compostos, em particular entre abietatos, acetilacetatos, talatos, naftenatos, resinatos e as misturas de tais compostos. Os acetilacetatos, talatos e naftenatos de cobalto são preferidos na maioria dos casos.

**[0079]** Por “reforço metálico” deve ser entendido aqui qualquer elemento de reforço apto a reforçar a matriz de borracha, que seja inteiramente metálico ou não, do qual pelo menos a superfície ou parte externa, destinada a entrar ao contato da borracha, é de metal. Este reforço pode apresentar-se sob diferentes formas, preferivelmente sob forma de fio unitário (monofio), um filme (por exemplo, folha ou uma fita) ou uma montagem de fios, que estes fios sejam torcidos entre si (por exemplo, sob forma de cabo) ou essencialmente paralelos entre si (por exemplo, sob forma de pacote de fios, uma fibra contínua ou ainda um conjunto de fibras curtas).

**[0080]** Nos compósitos e pneumáticos da invenção, este reforço apresenta-se mais preferivelmente sob forma de fio unitário ou uma montagem de fios, por exemplo, de um cabo ou um cordão fabricado com dispositivos e métodos de formação de cabos ou cordões conhecidos do versado na técnica, que não são descritos aqui para a simplicidade da exposição.

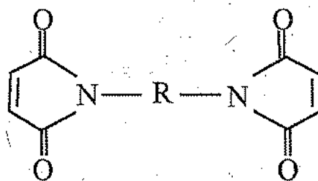
**[0081]** Utiliza-se preferivelmente um reforço de aço, em particular de aço perlítico (ou ferrito-perlítico) ao carbono designado de maneira conhecida “aço carbono”, ou ainda aço inoxidável tal como foi descrito, por exemplo, nos pedidos de patente EP-A-648 891 ou WO98/41682. Mas é naturalmente possível utilizar outros aços ou outras

misturas. Quando um aço carbono é utilizado, o seu teor de carbono preferivelmente é compreendido entre 0,1% e 1,2%, notadamente entre 0,5% e 1,1% (% em peso de aço); é compreendido preferivelmente entre 0,6% e 1,0%, tal teor representando um bom compromisso entre as propriedades mecânicas requeridas para o pneumático e a viabilidade dos fios.

**[0082]** Os reforços metálicos bem como os sais de cobalto utilizáveis a título preferencial, por exemplo, foram descritos em detalhes no pedido de patente WO 2005/113666.

**[0083]** Para melhorar ainda os desempenhos da composição da invenção, em particular quando este último constitui uma matriz de calandragem de um reforço metálico, um modo de realização particular consiste em utilizar um composto bis-maleimida. Este tipo de composto, utilizável sem agente endurecedor, possui uma cinética de cura bem adaptada à dos pneumáticos, é susceptível de ativar a cinética de adesão e de melhorar ainda, nas composições de acordo com a invenção, a resistência em condições de envelhecimento úmido das interfaces adesivas.

**[0084]** Lembra-se que as bismaleimidas respondem, de maneira conhecida, à fórmula seguinte:



em que R é um radical hidrocarboneto, aromático ou alifático, cíclico ou acíclico, substituído ou não substituído, tal radical podendo comportar um heteroátomo escolhido entre O, N e S; este radical R comporta preferivelmente de 2 a 24 átomos de carbono.

**[0085]** Utiliza-se mais preferivelmente uma bismaleimida escolhida no grupo constituído pelas N,N'-etileno-bismaleimidas, N,N'-hexametileno-bismaleimidas, N,N' (m-fenileno)-bismaleimidas, N,N' (p-fenileno)-bis maleimidas, N,N' (p-tolileno)-bis maleimidas, N,N'-(metileno di-p-fenileno)-bis maleimidas, N,N' (oxidi-p-fenileno)-bis maleimidas e as misturas destes compostos. Tais bismaleimidas são bem conhecidas

do versado na técnica.

**[0086]** No caso em que uma resina de reforço ou uma bismaleimida é utilizada, ela está presente na composição da invenção a uma taxa preferencial compreendida entre 0,1 e 20%, mais preferivelmente entre 1 e 8% em peso de composição de borracha. Para taxas superiores nos máximos indicados, expõe-se a riscos de enrijecimento excessivo das composições, e, portanto, a uma fragilização das composições; para taxas inferiores aos mínimos indicados, o efeito técnico visado corre o risco de ser insuficiente.

#### G) PREPARAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES DE BORRACHA

**[0087]** As composições são fabricadas em misturadores apropriados, utilizando duas fases de preparação sucessivas bem conhecidas do versado na técnica: uma primeira fase de trabalho ou de malaxagem termomecânica (fase dita “não-produtivo”) em elevada temperatura, até uma temperatura máxima compreendida entre 110°C e 190°C, preferivelmente entre 130°C e 180°C, seguida de uma segunda fase de trabalho mecânica (fase dita “produtiva”) até uma temperatura mais baixa, tipicamente inferior a 110°C, fase de acabamento no curso da qual é incorporado o sistema de reticulação.

**[0088]** A título de exemplo, a fase não-produtiva é conduzida em uma única etapa termomecânica de alguns minutos (por exemplo entre 2 e 10 min) no curso da qual se introduz, em um misturador adequado como um misturador interno comum, todos os constituintes de base necessários e outros aditivos, com exceção do sistema de reticulação ou de vulcanização. Após resfriamento da mistura assim obtida, incorpora-se então em um misturador externo como um misturador de cilindros, mantido a baixa temperatura (por exemplo, entre 30°C e 100°C), o sistema vulcanização. O conjunto é então misturado (fase produtiva) durante alguns minutos (por exemplo, entre 5 e 15 min).

**[0089]** Preferivelmente, o acetilacetato de metal alcalino ou alcalino-terroso é introduzido durante a fase não-produtiva, ao mesmo tempo em que o antioxidante. No entanto, a invenção é aplicável igualmente no caso em que a totalidade ou uma fração apenas deste acetilacetato é introduzida durante a fase produtiva.

**[0090]** A composição final assim obtida pode em seguida ser calandrada, por

exemplo, sob forma de folha, uma placa ou ainda extrudada, por exemplo, para formar um perfil de borracha utilizado para a fabricação de um compósito ou um produto semiacabado, como, por exemplo, as lonas, de as bandas, as sub-camadas, outros blocos de borracha reforçados ou não de reforços metálicos, destinados a formar, por exemplo, uma parte da estrutura de um pneumático.

**[0091]** A vulcanização (ou cura) pode em seguida ser conduzida de maneira conhecida a uma temperatura geralmente compreendida entre 130°C e 200°C, preferivelmente sob pressão, durante um tempo suficiente que pode variar, por exemplo, entre 5 e 90 min em função notadamente da temperatura de cura, do sistema vulcanização adotado e da cinética de vulcanização da composição considerada.

**[0092]** A invenção refere-se às composições e compósitos de borracha tanto ao estado dito “não vulcanizado” (isto é antes de cura) como no estado dito “cozido” ou vulcanizado (isto é após vulcanização).

#### EXEMPLOS DE REALIZAÇÃO DA INVENÇÃO

##### A) UTILIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DA INVENÇÃO EM UM PNEUMÁTICO

**[0093]** A composição de borracha da invenção previamente descrita é utilizável para a fabricação de qualquer artigo ou produto semiacabado de borracha, em particular em pneumáticos para veículos automóveis, quer esta composição seja externa como interna frente à estrutura do pneumático.

**[0094]** Por composição (ou mistura) “exterior” ou “externa”, entende-se aqui qualquer parte da borracha do pneumático que dá sobre o exterior do pneumático, em outros termos que está em contato do ar ou de um gás de enchimento; a título de exemplos preferenciais, cita-se notadamente a banda de rodagem, os flancos ou ainda a camada de estanqueidade do pneumático.

**[0095]** Por composição (ou mistura) “interior” ou “interna”, entende-se ao contrário qualquer parte da borracha do pneumático que não dá sobre o exterior do pneumático, em outros termos que não está ao contato do ar ou de um gás de enchimento, que, portanto, está situada no interior mesmo da estrutura do pneumático; a título de exemplos, cita-se notadamente as misturas de calandragem presentes na zona talão, a armadura de carcaça ou a armadura de topo do pneumático.

**[0096]** A composição de borracha da invenção é igualmente utilizável para a fabricação de um compósito metal/borracha, quer este compósito seja destinado ou não a ser incorporado em um pneumático. Este compósito pode apresentar-se sob formas variadas, por exemplo, sob a forma de uma lona, uma banda, faixa ou um bloco de borracha nos quais é incorporado o reforço metálico, ou ainda de uma luva de borracha que reveste o reforço metálico, este último ao contato direto da composição de borracha. A adesão definitiva entre o metal e a composição de borracha pode ser obtida na sequência da cura do artigo terminado comportando o compósito; preferivelmente, esta cura é operada sob pressão. Os compósitos de acordo com a invenção são destinados preferivelmente a pneumáticos, em particular pneumáticos radiais para formar a totalidade ou parte da armadura de topo, da armadura de carcaça ou da armadura da zona talão de tais pneumáticos.

**[0097]** A título de exemplo, a figura anexa representa de maneira muito esquemática uma fração radial de um pneumático 1 com armadura de carcaça radial de acordo com a invenção, destinada, por exemplo, a um veículo carga-pesada ou um veículo de passeio nesta representação geral.

**[0098]** Este pneumático 1 comporta um topo 2, dois flancos 3, dois talões 4, um armadura de carcaça 7 que se estende de um talão ao outro. O topo 2, encimado por uma banda de rodagem (não representada sobre esta figura esquemática, para simplificação), é de modo conhecido em si reforçado por um armadura de topo 6 constituída, por exemplo, pelo menos por duas lonas de topo cruzadas sobrepostas (lonas de topo ditas “de trabalho”), recobertas eventualmente de pelo menos uma lona de proteção ou uma lona de topo de encolhimento a zero tipo. A armadura de carcaça 7 é enrolada em torno dos dois cordonéis 5 em cada talão 4, o reviramento 8 desta armadura 7, por exemplo, sendo disposto para o exterior do pneumático 1 que é aqui representado montado sobre o seu aro 9. A armadura de carcaça 7 é constituída pelo menos de uma lona reforçada por cabos ditos “radiais”, ou seja que estes cabos são dispostos praticamente paralela uns aos outros e estendem-se de um talão ao outro de modo a formar um ângulo compreendido entre 80° e 90° com o plano circunferencial mediano (plano perpendicular ao eixo de rotação do pneumático que



está situado em meia distância dos dois talões 4 e passa pelo meio da armadura de topo 6).

**[0099]** Como evidente, este pneumático 1 comporta, além disso, de maneira conhecida uma camada de borracha ou de elastômero 10, geralmente chamado goma ou camada de estanqueidade, que define a face radialmente interna do pneumático e que é destinada a proteger a lona de carcaça da difusão de ar proveniente do espaço interno ao pneumático. Com vantagem, em particular no caso de um pneumático para veículo de carga-pesada, pode comportar, além disso, uma camada elastômero intermediária de reforço (não representado sobre a figura) que está situada entre a lona de carcaça e a camada de estanqueidade.

**[00100]** O pneumático de acordo com a invenção tem por característica essencial comportar na sua estrutura pelo menos uma composição de acordo com a invenção. Esta composição, no caso de uma composição dita interna, pode ser, por exemplo, uma parte da zona talão 4 comportando o cordonel 5, uma lona de topo cruzada ou uma lona de proteção da armadura de topo 6, uma lona que forma a totalidade ou parte da armadura de carcaça 7. Esta composição, no caso de uma composição dita externa, pode estar presente, por exemplo, na banda de rodagem, nos flancos 3 ou ainda na camada de estanqueidade 10 do pneumático.

**[00101]** De acordo com um modo de realização particular da invenção, a composição de borracha da invenção é com vantagem utilizável como composição de calandragem (portanto como mistura interna) nas armaduras de topo 6 de todos os tipos de pneumáticos, por exemplo, para veículos de passeio, furgões ou carga-pesada. Preferivelmente, em tal caso, a composição de borracha da invenção apresenta ao estado vulcanizado (isto é, após cura), um módulo E10 que é superior a 4 MPa, mais preferivelmente compreendido entre 6 e 20 MPa, por exemplo, entre 6 e 15 MPa.

**[00102]** Mas ela pode também ter uma utilização igualmente vantajosa em uma armadura de carcaça 7 de um pneumático para veículo industrial como carga-pesada; preferivelmente, em tal caso, a composição de borracha da invenção apresenta, ao estado vulcanizado, um módulo E10 que é inferior a 9 MPa, mais preferivelmente compreendido entre 4 e 9 MPa.

## B) TESTES DE ENVELHECIMENTO

**[00103]** Para as necessidades deste teste, cinco composições de borracha (notadas a seguir C-1 a C-5) foram preparadas cuja formulação é dada na tabela 1, a taxa dos diferentes produtos sendo expressa em pce (partes em peso para cem partes de elastômero total, constituída aqui de 100 pce de NR).

**[00104]** A composição de testemunho (C-1) comporta essencialmente, além do elastômero e da carga de reforço (negro de fumo), um antioxidante, o óxido de zinco, o ácido esteárico, o enxofre e um acelerador sulfenamida, uma resina de reforço (resina fenólica mais doador de metileno) e um sal de cobalto a título de promotor de adesão frente a um reforço metálico. Estas composições, por exemplo, são destinadas a constituir a borracha de calandragem de uma armadura de topo de um pneumático.

**[00105]** As composições da invenção C-2 a C-5, de acordo com a invenção, distinguem-se apenas pela presença adicional de um acetilacetato (respectivamente K, Na, de Mg ou Ca). Os diferentes acetilacetatos testados foram introduzidos a uma concentração isomolar em acetilacetato, o que explica as diferenças de concentração ponderal (em pce) na tabela 1.

**[00106]** Para a fabricação destas composições, procedeu-se como segue: introduziu-se em um misturador interno, cuja temperatura inicial de cuba era cerca de 60°C, sucessivamente a carga de reforço (negro de fumo), o elastômero diênico (NR), um antioxidante e conforme o caso um acetilacetato, bem como os diversos outros ingredientes com exceção do sistema de vulcanização; o misturador assim estava cheio a cerca de 70% (% em volume). Conduziu-se então um trabalho termomecânico (fase não-produtivo) em uma etapa de cerca de 2 a 4 min, até atingir uma temperatura máxima de “queda” de 165°C. Recuperou-se a mistura assim obtida, resfriou-se a mesma depois ela foi incorporada com enxofre e um acelerador tipo sulfenamida sobre um misturador externo (homo-acabador) a 30°C, misturando o todo (fase produtiva) durante alguns minutos.

**[00107]** As composições assim obtidas são em seguida quer calandradas sob a forma de placas (espessura de 2 a 3 mm) para a medida das suas propriedades físicas ou mecânicas por um lado, para a condução dos testes de envelhecimento por outro

lado.

**[00108]** As propriedades mecânicas destas composições foram relatadas na tabela 2 anexa. Nota-se que todas as composições têm propriedades quase equivalentes, colocada à parte de um alongamento à ruptura com vantagem superior na presença dos dois acetilacetatos preferenciais de Mg ou Ca (composições C-4 e C-5).

**[00109]** Após cura das composições (25 min a 150°C), os blocos de borracha são colocados em estufa a uma temperatura de 55°C, sob uma umidade relativa de 60%, durante uma a várias semanas, isto a fim de comparar as cinéticas de redução da taxa de antioxidante das composições durante este envelhecimento acelerado. A taxa de antioxidante foi medida por uma técnica conhecida de HPLC (cromatografia líquida de alto desempenho), por um lado no estado inicial sobre corpos de prova não envelhecidos, ou seja, diretamente em saída de cura, e por outro lado após envelhecimento de uma a oito semanas.

**[00110]** Os resultados obtidos são relatados na tabela 3 anexa. A taxa de antioxidante nas composições é expressa em unidades relativas, a base 100 sendo retida para a composição de testemunho no estado inicial (isto é, depois de saída de cura).

**[00111]** Na leitura desta tabela 3 constata-se em primeiro lugar que, de maneira inesperada, a presença de um acetilacetato de metal alcalino ou alcalino-terroso permite já, imediatamente após a cura (estado inicial), reduzir de maneira sensível (cerca de 7%) a perda de antioxidante presente nas composições, isto qualquer que seja o acetilacetato testado.

**[00112]** Por outro lado, após envelhecimento térmico acelerado, nota-se que quaisquer que sejam a duração do envelhecimento e o acetilacetato testado, a presença do acetilacetato de metal alcalino ou alcalino-terroso permite reduzir notavelmente o consumo de antioxidante durante o passar do tempo, em comparação com a composição de testemunho. Deste ponto de vista, os melhores resultados são obtidos com os acetilacetatos de magnésio e cálcio.

**[00113]** Em conclusão, os testes de envelhecimento térmico acima demonstram claramente que a adição de um acetilacetato de metal alcalino ou alcalino-terroso,

funcionando deste fato como um agente antidegradante, permite reduzir de maneira sensível o consumo de antioxidante nas composições de borracha, oferecendo assim aos vulcanizados e, portanto, igualmente aos pneumáticos que comportam os mesmos, uma longevidade potencialmente melhorada devido a uma melhor proteção contra o envelhecimento devido à oxidação.

TABELA 1

formulação das composições de borracha (em pce)	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
elastômero diênico (1)	100	100	100	100	100
negro de fumo (2)	55	55	55	55	55
antioxidante (3)	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
óxido de zinco	8	8	8	8	8
ácido esteárico	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
receptor de metileno (4)	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
doador de metileno (5)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
composto de cobalto (6)	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
acetilacetato de K (7)	-	2,0	-	-	-
acetilacetato de Na(8)	-	-	1,7	-	-
acetilacetato de Mg (9)	-	-	-	1,7	-
acetilacetato de Ca(10)	-	-	-	-	1,6
Enxofre	5	5	5	5	5
acelerador sulfenamida (12)	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7

(1) borracha natural;

(2) N326 (denominação de acordo com norma ASTM D 1765);

(3) N(l,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilenodiamina; ("Santoflex 6PPD" da empresa Flexsys);

(4) resorcinol (empresa Sumitomo);

(5) HMT (hexametilenotetramina – empresa Degussa);

(6) naftenato de cobalto (Aldrich-No. produto 544574);

(7) acetilacetato de K (Alfa-Aesar-No. produto B24165);

- (8) acetilacetato de Na (Alfa-Aesar-No. produto B24009);  
 (9) acetilacetato de Mg (Alfa-Aesar-No. produto 12532);  
 (10) acetilacetato de Ca (Alfa-Aesar-No. produto 30526);  
 (11) hexametilenotiosulfato de sódio ("Duralink TGV" da empresa Flexsys);  
 (12) N-ter-butil-2-benzotiazila sulfenamida ("Santocure TBBS" da empresa Flexsys).

TABELA 2

Composição No.	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
Propriedades antes do cozimento					
Mooney (UM)	72	72	70	67	73
T5 (min)	8	3	4	5	4
T <sub>95</sub> (min)	12	14	12	11	11
Propriedades após cozimento					
E10 (MPa)	7,4	8,4	8,5	77	8,1
E110 (MPa)	1,8	1,8	1,8	1,6	1,7
E300 (MPa)	0,9	0,8	0,8	0,7	0,8
tensão em ruptura (MPa)	27	26	26	26	26
alongamento em ruptura (%)	360	360	360	400	400

TABELA 3

% em peso de antioxidante na composição de borracha (em unidades relativas)	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
Estado inicial (após cura)	100	107	107	107	107
Após envelhecimento 1 semana	75	85	86	88	89
Após envelhecimento 2 semanas	63	71	73	77	77
Após envelhecimento 4 semanas	42	45	47	55	55
Após envelhecimento 8 semanas	32	34	35	43	44

### REIVINDICAÇÕES

1. Composição de borracha, utilizável notadamente para a fabricação de pneumático, caracterizada pelo fato de que compreende pelo menos um elastômero diênico, uma carga de reforço um sistema de reticulação, entre 0,2 e 10 pce de um antioxidante e entre 0,2 e 10 pce de um acetilacetato de metal alcalino ou alcalino-terroso.

2. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o elastômero diênico é escolhido no grupo constituído pelos polibutadienos, borracha natural, poliisoprenos de síntese, copolímeros de butadieno, os copolímeros isopreno e as misturas destes elastômeros.

3. Composição de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que a carga de reforço é escolhida no grupo constituído pelo negro de fumo, pelas cargas inorgânicas e pelas misturas de tais cargas.

4. Composição de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de que a carga de reforço é escolhida no grupo constituído pelo negro de fumo, pela sílica e pelas misturas de tais cargas.

5. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que a taxa de carga de reforço está compreendida entre 30 e 150 pce.

6. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que o sistema de reticulação é à base de enxofre e de um acelerador.

7. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de que o metal do acetilacetato é escolhido no grupo constituído pelo lítio, sódio, potássio, cálcio, magnésio e as misturas destes compostos.

8. Composição de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de que o acetilacetato é o acetilacetato de magnésio ou o acetilacetato de cálcio.

9. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizada pelo fato de que a taxa de acetilacetato está compreendida entre 0,3

e 6 pce, preferivelmente entre 0,5 e 4 pce.

10. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizada pelo fato de que compreende ainda um sal de cobalto.

11. Composição de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de que o sal de cobalto é escolhido no grupo constituído pelos abietatos, pelos acetilacetonatos, pelos talatos, pelos naftenatos, pelos resinatos e pelas misturas destes compostos.

12. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizada pelo fato de que o antioxidante é escolhido no grupo constituído pelas p-fenileno diaminas substituídas, pelas difenilaminas substituídas, pelas trifenilaminas substituídas, pelos derivados da quinoleína, e pelas misturas de tais compostos.

13. Composição de acordo com a reivindicação 12, caracterizada pelo fato de que o antioxidante é escolhido no grupo constituído pelas p-fenileno diaminas substituídas e pelas misturas de tais diaminas.

Figura

