



(19) INSTITUTO NACIONAL  
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL  
PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* PT 748837 E

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6 )  
C08J011/28 A C08K005/5398 B  
C08L021/00 B

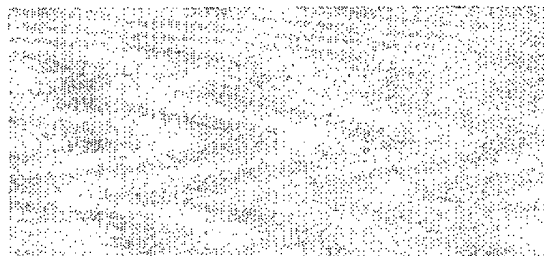
(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

<p>(22) <i>Data de depósito:</i> 1995.12.22</p> <p>(30) <i>Prioridade:</i> 1995.06.15 MY 9501624</p> <p>(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1996.12.18</p> <p>(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 2000.11.02</p>	<p>(73) <i>Titular(es):</i> STI-K POLYMERS SDN BHD PLAZA RAJA CHULAN, LEVEL 30, 8 JALAN RAJA CHULAN KUALA LUMPUR 50200 MY</p> <p>(72) <i>Inventor(es):</i> TAN SRI SEKHAR MY ANANTAKRISHNAN SUBRAMANIAM MY</p> <p>(74) <i>Mandatário(s):</i> ANTÓNIO JOÃO COIMBRA DA CUNHA FERREIRA RUA DAS FLORES 74 4/AND. 1294 LISBOA PT</p>
---	---

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA RECUPERAR MATERIAL ELASTOMÉRICO

(57) *Resumo:*

PROCESSO PARA RECUPERAR MATERIAL ELASTOMÉRICO



## DESCRIÇÃO

### **“Processo para recuperar material elastomérico”**

#### Campo do invento

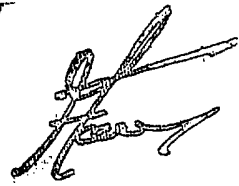
Este invento refere-se à recuperação de produtos elastoméricos tais como pneumáticos, produtos moldados, luvas e correias feitas de borracha natural ou borracha sintética ou suas misturas, que originariamente foram vulcanizadas por meio dos sistemas convencionais de vulcanização acelerada com enxofre, de modo que o material elastomérico recuperado possa ser reciclado.

#### Arte anterior

A reciclagem de borracha recuperada proveniente de produtos de borracha usados é bem conhecida na indústria, em que estão envolvidas umas 200.000 toneladas de borracha reciclada. Os processos convencionais de reciclagem da borracha empregam temperaturas elevadas e catalisadores para digerir o material elastomérico que é reciclado, do que resulta um elevado consumo de energia e uma degradação apreciável do material elastomérico que é recuperado. Portanto, esta borracha recuperada tem utilizações que são limitadas pelas suas fracas propriedades físicas. Uma borracha recuperada típica tem uma resistência à tracção de não mais de 5 a 6 MPa, ao passo que borracha natural crua com o mesmo composto pode proporcionar resistências superiores a 20 MPa. O processo convencional exige também trabalho intensivo e é difícil e complicado quanto ao controlo e à normalização da qualidade.

Os processos convencionais de recuperação de borracha consistem, no essencial, em agarrar em fragmentos de borracha vulcanizada, misturar os mesmos com catalisadores e submeter a mistura a temperaturas acima de 170°C durante períodos de mais de 4 a 6 horas num aparelho de digestão. O material resultante é depois submetido a mastigação até tomar a forma de folha. Estes produtos de borracha são usados em pequenas proporções como auxiliares de processamento ou diluentes com compostos de borracha nova. A presença de borracha reciclada na mistura afectará prejudicialmente as propriedades físicas e dinâmicas do vulcanizado final.

Os pneumáticos e outros artigos de borracha usados estão a transformar-se globalmente num perigo ambiental. Existe uma procura definida de um processo satisfatório de reciclagem para resolver este sempre crescente problema ambiental. Os montes de



pneumáticos usados actuais globalmente existentes constituem um risco de incêndio. Muitas tentativas e ensaios têm sido feitos para melhorar este problema ambiental. Entre os mesmos podem ser mencionados a utilização de fragmentos de borracha peletizados na pavimentação de estradas, a queima destes fragmentos para gerar energia, e assim por diante.

Sabe-se que a hexametenotetramina e o resorcinol, na presença de aceleradores, tendem a cortar as reticulações na borracha vulcanizada e isto está relatado na literatura proveniente da Rússia e da Checoslováquia. Mas este processo é incontrolável e produz mudanças e degradação na borracha reciclada resultante. Embora o mecanismo desta reacção não esteja descrito em detalhe, foi sugerido que está envolvida uma forma de reacção de transferência protónica, mas não foi definido um mecanismo claro.

Assim, nenhum dos métodos ou ensaios convencionais conseguiu qualquer progresso real para a solução deste humilhante problema global.

#### Objectos do invento

É necessário um método para reciclar eficazmente os produtos de borracha usados, que implique um processo de custo razoável para abrir as reticulações da rede da borracha vulcanizada, isto é, desligar as moléculas de borracha reticuladas nos fragmentos de borracha usada sem degradar indevidamente o polímero de base. Quanto maior for o sucesso da borracha recuperada na manutenção das características físicas e dinâmicas originais das borrachas naturais e sintéticas originais, mais ampla será a capacidade de aplicação destas borrachas recuperadas em ulteriores processos de fabrico de borracha.

#### Descrição do invento

Desenvolvemos agora um processo que essencialmente converte produtos de borracha usados, preferivelmente na forma de fragmentos, em material elastomérico que tem propriedades que se aproximam das dos elastómeros novos em compostos semelhantes. Este processo é elegante, simples e não exige nem energia nem trabalhos intensivo.

O nosso processo não utiliza a hexametenotetramina, que é um produto químico perigoso de manejar. Em vez disso, baseamo-nos em produtos químicos já usados nos processos de fabrico de borracha convencionais.

A nossa descoberta inclui essencialmente o uso de uma nova mistura química que é capaz de iniciar de uma maneira controlada a temperaturas inferiores a 70°C, preferivelmente inferiores a 50°C, a abertura ou a desligação da rede vulcanizada de material elastomérico.

Consequentemente, o presente invento proporciona um processo para reciclar material elastomérico a partir de material elastomérico curado com enxofre elementar, que não utiliza a hexametilenotetramina, processo este que compreende o tratamento do referido material elastomérico curado com enxofre que tem uma rede vulcanizada com um ou mais aceleradores de borracha da seguinte classe (A) de aceleradores:

(A) sais de dialquilditiofosfatos de zinco; juntamente com um ou mais aceleradores de borracha da seguinte classe (B) de aceleradores:

(B) 2-mercaptobenzotiazolo ou seus derivados, tiocarbamoílos, guanidinas, 4,4'-ditiomorfolina e sulfenamidas,

no qual a referida combinação de aceleradores inicia a referida reacção de desligação a temperaturas inferiores a 70°C, preferivelmente inferiores a 50°C, e é empregado como activador da referida reacção o óxido de zinco, sendo assim a rede vulcanizada aberta ou desligada para proporcionar um material elastomérico recuperado curável, em que o referido material elastomérico é capaz de ser vulcanizado sem a utilização de produtos químicos adicionais de vulcanização da borracha.

O invento também inclui as novas composições de desligação que são aqui descritas.

A nossa nova composição química (daqui em diante denominada "Delink") é uma composição que é capaz de desligar a rede vulcanizada do material elastomérico curado com enxofre na forma de lote padrão, a qual compreende uma mistura de um ou mais aceleradores de borracha da seguinte classe (A) de aceleradores:

(A) sais de dialquilditiofosfatos de zinco; juntamente com um ou mais aceleradores de borracha da seguinte classe (B) de aceleradores:

(B) 2-mercaptobenzotiazolo ou seus derivados, tiocarbamoílos, guanidinas, 4,4'-ditiomorfolina e sulfenamidas,

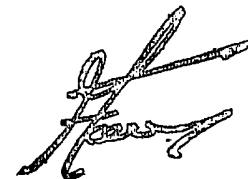
óxido de zinco, como activador da combinação dos aceleradores (A) e (B), e um material elastomérico, com uma relação do acelerador mais activador para o material elastomérico que é da ordem de 40:60 até 90:10, numa base ponderal. Os grupos alquilo dos referidos sais de zinco podem ser alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>, preferivelmente C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>, e mais preferivelmente butilo.

O MBT pode ser substituído, numa base molecular, por outros aceleradores de tiazolo tais como o dissulfureto de benzotiazilo (MBTS) ou o 2-mercaptobenzotiazolo de zinco (ZMBT), ou por aceleradores de sulfenamida tais como N-ciclo-hexil-2-benzotiazol-sulfenamida (CBS) ou N-*tert*-butil-2-benzotiazol-sulfenamida (TBBS), ou por aceleradores de tiocarbamoilo como o dissulfureto de tetraetiltiocarbamoilo (TETD), dissulfureto de tetrametiltiocarbamoilo (TMTD) ou dissulfureto de tetrabenziltiocarbamoilo (TBETD), ou por guanidinas ou outros aceleradores à base de azoto, especialmente a 4,4'-ditiomorfolina ou uma das sulfenamidas. Alguns destes aceleradores podem ser menos eficazes que o MTB.

A combinação de MTB ou de derivados de MTB ou outros aceleradores da classe B e do ditiofosfato dialquílico de zinco, juntamente com o óxido de zinco auxiliado preferivelmente pela presença de ácido esteárico, provoca a desligação das moléculas de borracha reticuladas; julga-se que isto é conseguido por cisão e depois estabilização das ligações cruzadas de enxofre.

A presença de uma pequena quantidade de enxofre pode auxiliar a ultimar a vulcanização mas não é necessária. Analogamente, a presença de diol pode ajudar na dispersão dos pós e talvez active a mistura, mas não é necessária.

Esta nova mistura química, ou Delink (a composição de desligação presente), quando misturada com fragmentos de pneumáticos ou outros fragmentos vulcanizados em concentração preferivelmente de 6 partes de Delink para 100 partes fragmentos de borracha num moínho de rolos geminados, desliga eficazmente a rede vulcanizada e deixa o elastómero recuperado resultante pronto para moldagem e vulcanização. O período total da moagem, que é feita preferivelmente a temperaturas inferiores a 50°C, demora apenas 7 a 10 minutos. Alternativamente, a Delink e os fragmentos de borracha podem ser misturados primeiramente num intermisturador e depois moídos num moínho aberto. A temperatura do material que é tratado no processo deste invento deve evidentemente ser mantida a uma temperatura tal que não ocorra mais reticulação, e.g. abaixo de 120°C, preferivelmente abaixo de 100°C.



Desenvolvemos também um método mais cómodo para manejar a composição de desligação (Delink), *i.e.* o método de lote padrão. A Delink primeiramente é misturada com borracha vulcanizada nova ou recuperada, variando as relações da Delink para a borracha entre 90:10 e 40:50. Consequentemente, o presente invento também inclui uma composição que é capaz de desligar a rede vulcanizada de material elastomérico curado com enxofre na forma de lote padrão, a qual compreende uma mistura de um ou mais aceleradores de borracha da seguinte classe (A) de aceleradores:

(A) sais de dialquilditiofosfatos de zinco; juntamente com um ou mais aceleradores de borracha da seguinte classe (B) de aceleradores:

(B) 2-mercaptobenzotiazolo ou seus derivados, tiocarbamoílos, guanidinas, 4,4'-ditiomorfolina e sulfenamidas,

óxido de zinco, como activador da combinação dos aceleradores (A) e (B), e um material elastomérico, com uma relação do acelerador mais activador para o material elastomérico que é da ordem de 40:60 até 90:10, numa base ponderal.

Esta mistura de lote padrão pode ser misturada com fragmentos vulcanizados em proporções que assegurem que a relação última de Delink:borracha é 6:100. As partes são partes em peso.

Algumas concretizações do invento vão agora ser descritas a título de ilustração, em referência aos Exemplos e Tabelas seguintes, e as propriedades dos compostos obtidos ilustram a maneira como este invento é eficaz na prática.

#### Exemplo 1

Os materiais seguintes são misturados nas partes ponderais mencionadas:

1. 2-mercaptobenzotiazolo (MBT)	20,0
2. Dibutilditiofosfato de zinco	6,0
3. Ácido esteárico	2,0
4. Óxido de zinco	2,0
5. Enxofre	1,5
6. Dietilenoglicol	12,0

Primeiramente, os ingredientes são misturados intimamente com agitação vigorosa e depois o dietilenoglicol é adicionado para tornar toda a composição Delink numa pasta macia.

500 g de fragmentos de pneumático são moídos num moíno de 2 rolos e depois adicionam-se 15 g da composição anterior, *i.e.* Delink. Após mais moagem durante 2 minutos introduzem-se mais 15 g de Delink. Os dois minutos finais da moagem são realizados com um aperto estreito. Nesta altura é possível transformar em folhas o composto que está pronto para vulcanização sem a adição de mais produtos químicos de reticulação, a 150°C durante 15 a 30 minutos. Também é obtido um resultado semelhante se o enxofre e o dietilenoglicol são omitidos. Também são obtidos mais resultados úteis quando se muda a quantidade de sal de zinco de 4 partes para 10 partes em peso.

As propriedades dos vulcanizados em que foram utilizados fragmentos de pneumáticos originários da Malásia e da Europa estão expostas na seguinte Tabela 1.

Tabela 1

CARACTERÍSTICA DE VULCANIZADOS

Preparados a partir de fragmentos de pneumáticos de borracha 100% natural

Nº	Pais de origem	Malásia		Europa	
	Característica	1	2	3	4
1.	Dimensão (mm)	0,1-0,5	0,1-0,5	0,1-0,5	>1,0
2.	Teor de Delink (partes por cem de fragmento)	6	6	6	6
3.	Vulcanização (°C)	145	150	145	143
4.	Viscosidade Mooney $M_T^{100}$	65	67	73	118
5.	Tensão com 100% de alongamento (MPa)	3	3	3,5	3,5
6.	Resistência à tracção (MPa)	12,0	12,8	14,4	16,1
7.	Alongamento à ruptura (%)	348	348	370	405
8.	Alongamento definido (%)	15	15	15	12

Exemplo 2

A composição Delink descrita no Exemplo 1 é, neste caso, incorporada nos fragmentos de pneumáticos e luvas peletizadas usadas, uma vez mais na proporção de Delink:fragmentos vulcanizados de 6:100. A mastigação e o processo Delink são os mesmos

que foram descritos no Exemplo 1. Não se deixa a temperatura no moinho ultrapassar os 75°C. O tempo total de moagem é inferior a 10 minutos. A Tabela 2 seguinte mostra as propriedades obtidas a partir dos fragmentos de pneumáticos e de luvas. Para fins de comparação, as propriedades gerais obtidas a partir da borracha nova tanto com (compostos de pneumático) como sem materiais de enchimento (compostos de goma pura) estão expostas na seguinte Tabela 2.

Tabela 2

Propriedades obtidas com aparas de resíduos de pneumáticos e luvas em fragmentos em comparação com compostos que utilizam borracha nova

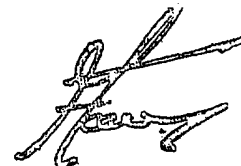
Tipo de material	Fragmentos de pneumáticos	Fragmentos de luva	Borracha nova (compostos de pneumáticos)	Borracha nova (compostos de goma)
Resistência à tracção (MPa)	12,8	14,3	18-21	21-23
Alongamento (%)	300	900	350-500	700-800
Alongamento definido (%)	10	15	---	---

Exemplo 3

Neste Exemplo, a Delink (descrita na Exemplo 1) é misturada com borracha nova, fragmentos de pneumáticos e fragmentos de luvas para obter lotes padrão que contêm 90% de Delink e 50% de Delink. Os lotes padrão assim produzidos são depois incorporados separadamente em fragmentos de pneumáticos e fragmentos de luvas, da maneira descrita no Exemplo 1, exceptuando que no caso do lote padrão com 90% de Delink são usadas 6,6 partes do lote padrão para 100 partes de fragmentos vulcanizados, e que no caso do lote padrão com 50% são empregadas 12 partes para 100 de fragmentos.

Os exemplos anteriores são ilustrativos da versatilidade e eficácia do processo do presente invento para proporcionar compostos de borracha reciclados a partir de borracha natural usada, vulcanizados de borracha sintética e combinações de borracha natural e vulcanizados de borracha sintética.

Os compostos de borracha recuperada resultantes exibem um nível satisfatório de características físicas e dinâmicas. Estes compostos podem ser utilizados directamente, *i.e.* sem o uso de produtos químicos para borracha adicionais, em artigos moldados ou em



mistura com compostos novos. Exemplos destes artigos, que foram fabricados utilizando elastómero recuperado por meio de métodos convencionais de moldagem e vulcanização são pneumáticos, capachos, protecções inferiores para tapetes, camadas de isolamento eléctrico, pneumáticos industriais, tubagens e recauchutados.

O processo de lote padrão pode ser refinado adicionalmente utilizando borracha de estireno-butadieno no lugar de borracha natural. Com um controlo cuidadoso do processo de incorporação de Delink, do processo de moagem e da temperatura durante a mastigação, as características físicas e dinâmicas resultantes do composto recuperado final, obtido a partir de resíduos de pneumáticos e luvas, podem ainda ser melhoradas.

Os exemplos seguintes ilustram alguns casos em que o MTB é substituído por outros aceleradores.

#### Exemplo 4

Os seguintes materiais são misturados nas proporções indicadas:

1. Dissulfureto de benzotiazilo (MBTS)	27,8
2. Dietilditiofosfato de zinco	7,6
3. Ácido esteárico	5,1
4. Óxido de zinco	2,5

Depois são adicionadas 10 partes desta mistura Delink a 100 partes de fragmentos de pneumáticos e a 12,5 partes de borracha natural em bruto como se descreveu no Exemplo 1.

#### Exemplo 5

Os seguintes materiais são misturados nas proporções expostas:

1. N-ciclo-hexil-2-benzotiazol-sulfenamida (CBS)	43,9
2. Dibutilditiofosfato de zinco	8,0
3. Ácido esteárico	5,1
4. Óxido de zinco	2,5

Depois são adicionadas 10 partes desta mistura Delink a 100 partes de fragmentos de pneumáticos e 12,5 partes de borracha natural em bruto como se descreveu no Exemplo 1.

### Exemplo 6

Os materiais seguintes são misturados nas proporções expostas:

1. N-tert-butil-2-benzotiazol-sulfenamida (TBBS)	39,8
2. Dietilditiofosfato de zinco	7,5
3. Ácido esteárico	5,1
4. Óxido de zinco	2,5

Depois são adicionadas 10 partes desta mistura Delink a 10 partes de fragmentos de pneumáticos e 12,5 partes de borracha natural em bruto como se descreveu no Exemplo 1.

No que precede estão descritas características novas que um perito na arte compreenderá darem origem a vantagens. Deve-se notar que em adição ou em alternativa ao uso do ácido esteárico pode ser empregado o ácido metacrílico. Além disso, podem ser usados outros ácidos capazes de estabilizarem o óxido de zinco tais como ácidos gordos de cadeia longa, e.g. ácidos que têm 12 e 22 átomos de carbono, ou um ácido como o ácido 2-etil-hexanóico. Também podem ser usados, em vez do dietilenoglicol, o propilenoglicol, o dipropilenoglicol ou o trietilenoglicol, bem como outros dióis apropriados que podem ser identificados por simples experimentação.

Estes são aspectos independentes do presente invento, a respeito de estarem ou não incluídos no âmbito das reivindicações seguintes. Por exemplo, os ingredientes da "pasta" do Exemplo 1 podem variar em mais ou menos 20%, preferivelmente em mais ou menos 10%. Consequentemente, a composição de desligação pode compreender (a) o ingrediente tal como um sal de zinco na ordem de 4,8 a 7,2 partes em peso e (b) o ingrediente tal como MTB na ordem de 16 a 24 partes em peso. Preferivelmente, estão também presentes na composição de desligação o óxido de zinco e o ácido esteárico, ambos na gama de 1,6 a 2,4 partes em peso. Mais enxofre pode estar presente na gama de 1,2 a 1,8 partes em peso, e um diol como o dietilenoglicol pode estar presente na gama de 9,6 a 14,4 partes em peso.

Lisboa, -6. 77. 2000

Por STI-K POLYMERS SDN BHD

- O AGENTE OFICIAL -

O ADJUNTO

ENG. ANTÓNIO JOÃO  
DA CUNHA FERREIRA  
Ag. Oj. Pr. Ind.  
Rua das Flores, 74 - 4.  
1200 LISBOA



## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para recuperar material elastomérico a partir de material elastomérico curado com enxofre elementar, que não utiliza hexametilenotetramina, processo este que compreende o tratamento do referido material elastomérico curado com enxofre que tem uma rede vulcanizada, com um ou mais aceleradores de borracha da seguinte classe (A) de aceleradores:

(A) sais de dialquilditiofosfatos de zinco; juntamente com um ou mais aceleradores de borracha da seguinte classe (B) de aceleradores:

(B) 2-mercaptobenzotiazolo ou seus derivados, tiocarbamoílos, guanidinas, 4,4'-ditiomorfolina e sulfenamidas,

no qual a referida combinação de aceleradores inicia a reacção de desligação a temperaturas inferiores a 70°C, preferivelmente inferiores a 50°C, e é empregado como activador da referida reacção o óxido de zinco, pelo que a rede vulcanizada é aberta ou desligada para proporcionar um material elastomérico recuperado curável, sendo o referido material elastomérico recuperado capaz de ser vulcanizado sem a utilização de produtos químicos adicionais para vulcanização da borracha.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, no qual:

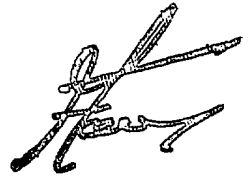
(a) o dialquilditiofosfato de zinco é o dibutilditiofosfato de zinco;

(b) o 2-mercaptobenzotiazolo ou seu derivado é o marcaptobenzotiazolo de zinco ou o dissulfureto de benzotiazilo;

(c) a sulfenamida é a N-ciclo-hexil-2-benzotiazol-sulfenamida ou a N-*tert*-butil-2-benzotiazol-sulfenamida;

(d) o tiocarbamoílo é o dissulfureto de tetraetiltiocarbamoílo, o dissulfureto de tetrametiltiocarbamoílo ou o dissulfureto de tetrabenziltiocarbamoílo.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, no qual os aceleradores (A) e (B) compreendem um composto de cada uma das seguintes duas classes de aceleradores:



(A) dialquilditiofosfatos de zinco nos quais o alquilo é um alquilo  $C_1$  a  $C_5$ , juntamente com

(B) 2-mercaptobenzotiazolo, mercaptobenzotiazolo de zinco ou dissulfureto de benzotiazilo.

4. Processo de acordo com a reivindicação 3, no qual os dois aceleradores (A) e (B) têm a respectiva proporção molar dentro da gama de 1:1 a 1:12.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, no qual o componente activador é o óxido de zinco, usado em combinação com um co-activador de ácido gordo, o qual é um ácido gordo solubilizador de cadeia longa, preferivelmente o ácido esteárico.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, no qual o enxofre está presente nos produtos químicos adicionados antes do início do processo de desligação.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, no qual um lote padrão compreende uma mistura dos aceleradores de borracha e do activador e é usado um material elastomérico, com uma relação do activador mais o activador para o material elastomérico que é da ordem de 40:60 até 90:10 numa base ponderal.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, no qual a mistura do acelerador mais o activador é misturada com o referido material elastomérico na relação respectiva de cerca de 6 partes da referida mistura para 100 partes do material elastomérico, numa base ponderal.

9. Processo de acordo com a reivindicação 8, no qual o lote padrão é utilizado e a proporção do lote padrão para o material elastomérico é regulada consequentemente para conseguir uma relação da mistura para os materiais elastoméricos de 6:100, numa base ponderal.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, no qual o material elastomérico curado com enxofre é material usado, e no qual o material elastomérico era derivado de borracha natural, borracha sintética ou suas misturas.

11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, no qual o material elastomérico curado com enxofre está na forma de fragmentos.

12. Processo para produzir um artigo a partir de material elastomérico reciclado produzido pelo processo reivindicado em qualquer uma das reivindicações anteriores, no qual o material elastomérico recuperado é processado para formar um produto elastomérico por fabricação, moldagem e/ou vulcanização, sendo o referido artigo, por exemplo, pneumáticos, capachos para automóveis, protecções inferiores para tapetes, peças ou camadas para isolamento eléctrico, pneumáticos industriais, tubagens ou recauchutados.

13. Composição que é capaz de desligar a rede vulcanizada de material elastomérico vulcanizado com borracha, na forma de lote padrão, que compreende uma mistura de um ou mais aceleradores de borracha da seguinte classe (A) de aceleradores:

(A) sais de dialquilditiofosfatos de zinco; juntamente com um ou mais aceleradores de borracha da seguinte classe (B) de aceleradores:

(B) 2-mercaptobenzotiazolo ou seus derivados, tiocarbamoílos, guanidinas, 4,4'-ditiomorfolina e sulfenamidas,

óxido de zinco, como activador da combinação dos aceleradores (A) e (B), e um material elastomérico, com uma relação de acelerador mais activador para material elastomérico que é da ordem de 40:60 a 90:10, numa base ponderal.

14. Composição de acordo com a reivindicação 13, na qual:

(a) o dialquilditiofosfato de zinco é um dialquilditiofosfato de zinco em que o alquilo é um alquilo  $C_1$  a  $C_5$ ;

(b) o 2-mercaptobenzotiazolo ou seu derivado é marcaptobenzotiazolo de zinco ou dissulfureto de benzotiazilo;

(c) a sulfenamida e a N-ciclo-hexil-2-benzotiazolo-sulfenamida ou N-*tert*-butil-2-benzotiazolo-sulfenamida;

(d) o tiocarbamoílo é o dissulfureto de tetraetiltiocarbamoílo, o dissulfureto de tetrametiltiocarbamoílo ou o dissulfureto de tetrabenziltiocarbamoílo.

15. Composição de acordo com a reivindicação 13, na qual os aceleradores (A) e (B) compreendem um composto de cada uma das seguintes duas classes de aceleradores:

(A) dialquilditiofosfatos de zinco em que o alquilo é um alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>, juntamente com

(B) 2-mercaptobenzotiazolo, mercaptobenzotiazolo de zinco ou dissulfureto de benzotiazilo.

16. Composição de acordo com qualquer das reivindicações 13 a 15, na qual os dois aceleradores (A) e (B) têm a respectiva proporção molar dentro da gama de 1:1 a 1:12.

17. Composição de acordo com qualquer das reivindicações 13 a 16, na qual o componente activador é óxido de zinco usado em combinação com um co-activador que é um ácido gordo de cadeia longa, preferivelmente ácido esteárico.

18. Composição de acordo com qualquer das reivindicações 13 a 17, na qual o material elastomérico é borracha nova ou fragmentos de um produto vulcanizado.

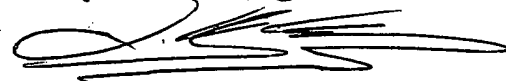
19. Material elastomérico recuperado produzido a partir de material elastomérico curado com enxofre elementar, no qual a rede vulcanizada foi aberta ou desligada usando um dialquilditiofosfato de zinco para proporcionar um material elastomérico recuperado curável, no qual o referido material elastomérico recuperado é capaz de ser vulcanizado sem a utilização de produtos químicos de vulcanização de borracha adicionais.

Lisboa, -6. LIZ. 2000

Por STI-K POLYMERS SDN BHD

- O AGENTE OFICIAL -

O ADJUNTO



ENG.º ANTÓNIO JOÃO DA CUNHA FERREIRA Ag. Oj. Pr. Ind. Rua das Flores, 74 - 4.º 1200 LISBOA
--