

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

(21) **PI0820093-9 A2**

(22) Data de Depósito: 25/02/2008
(43) Data da Publicação: 11/01/2011
(RPI 2088)



* B R P I 0 8 2 0 0 9 3 A 2 *

(51) *Int.Cl.:*
C08L 7/00
C08L 9/00
C08K 5/39
C08J 3/24

(54) Título: **COMPOSIÇÃO DE BORRACHA VULCANIZADA COM COMPOSTOS DE ENXOFRE E PROCESSO DE VULCANIZAÇÃO DE BORRACHA**

(73) Titular(es): Universidade Federal de Viçosa, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

(72) Inventor(es): Leandro Marcos Gomes Cunha, Leila Léa Yuan Visconte, Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira, Mayura Marques Magalhães Rubinger, Roberta Magalhães Mariano

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE BORRACHA VULCANIZADA COM COMPOSTOS DE ENXOFRE E PROCESSO DE VULCANIZAÇÃO DE BORRACHA. É descrita uma composição de borracha vulcanizada com compostos de enxofre que compreende 100 phr de uma borracha selecionada dentre o grupo que consiste de borracha natural ou uma borracha derivada de dienos, e misturas das mesmas; entre 1,5 e 4 phr de ácido esteárico; entre 2,0 e 4,0 phr de óxido de zinco; entre 1,0 e 3,0 phr de antioxidante; entre 0 e 50 phr de negro de fumo; entre 0,5 e 2 phr em relação à borracha, de um complexo metálico de ditiocarbimato ou de trítio carbimato, e entre 0,5 e 6 phr de enxofre, um doador de enxofre ou misturas dos mesmos. É igualmente descrito o processo de vulcanização da dita composição. Por aquecimento da composição não há liberação de nitrosaminas nocivas ao meio ambiente.



**COMPOSIÇÃO DE BORRACHA VULCANIZADA COM COMPOSTOS DE
ENXOFRE E PROCESSO DE VULCANIZAÇÃO DE BORRACHA**

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção pertence ao campo das composições de borracha vulcanizadas com compostos de enxofre, mais especificamente, a uma
5 composição de borracha onde o acelerador de vulcanização é um complexo metálico contendo ânions ditiocarbimatos e tritiocarbimatos derivados de sulfonamidas cuja decomposição durante o processo de vulcanização é isenta de nitrosaminas tóxicas, e ao processo de vulcanização de borracha que utiliza
10 esses complexos como aceleradores de vulcanização.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Na fabricação de artefatos de borracha, borracha crua é composta com vários ingredientes dentre os quais estão enxofre e aceleradores de vulcanização. A função primária de um acelerador ou de um sistema de
15 aceleração é aumentar a taxa do processo de vulcanização enquanto concede tempo suficiente para a mistura dos aceleradores na borracha a uma temperatura elevada antes que a vulcanização inicie. Este prazo antes da iniciação da vulcanização é normalmente referido como "scorch time".

As propriedades de um vulcanizado de borracha final incluem
20 propriedades de tensão /deformação e valores de reometria. Outros fatos relativos à vulcanização que são importantes são a taxa de cura, o tempo de cura, o comportamento no scorch e o grau de cura. Estas propriedades físicas podem ser alteradas ou de modo benéfico ou com prejuízo pela inclusão de reagentes ou componentes que impactam sobre a taxa de vulcanização.

25 Os aceleradores orgânicos mais usados contêm nitrogênio e em alguns casos, nitrogênio e enxofre.

Muitas combinações de aceleradores têm sido usadas na indústria de borracha. Muitos dos aceleradores conhecidos, contendo morfolina, e aqueles contendo dimetilamina, produzem nitrosaminas voláteis como consequência de
30 seu uso.

Uma porcentagem considerável do "potencial de nitrosação" nestas misturas de borracha pode ser encontrado nos aditivos inorgânicos presentes

nessas misturas. Os aditivos em questão são primariamente negros de fumo tendo superfícies amplas, óxidos de zinco e silicatos de grande área superficial. Estes aditivos contêm o “potencial de nitroação” pelo menos em parte na forma de óxidos de nitrogênio ou nitrito adsorvidos. O potencial de nitroação
5 pode ser liberado durante o processo de vulcanização e é então capaz de reagir com a amina secundária formada do acelerador de vulcanização para formar nitrosamina (aminas secundárias também são formadas por aquecimento de aceleradores típicos de vulcanização, tais como sulfenamidas, tiurams e carbamatos). A formação de nitrosaminas pode ser impedida ou pelo
10 menos reduzida pela inibição ou destruição do potencial de nitroação presente nos aditivos inorgânicos.

Aceleradores conhecidos incluem sulfenamidas, tiocarbamil sulfenamidas, mono ou dissulfetos de tiuram, ditiocarbamatos, vários doadores de enxofre, e similares.

15 As sulfenamidas são produzidas por exemplo através de acoplamento oxidativo de 2-mercaptobenzotiazol com uma amina primária ou secundária. Exemplos de aceleradores sulfenamida conhecidos são 2-morfolinotio benzotiazol sulfenamida (MBS), N,N-diisopropil-2-benzotiazol sulfenamida (DIBS), N-*t*-butil-2-benzotiazol sulfenamida (TBBS), N,N-dicicloexil-2-
20 benzotiazol sulfenamida (DCBS), N-cicloexil-2-benzotiazol sulfenamida (CBS) e outras.

Os aceleradores à base de aminas secundárias, como MBS, proporcionam excelente balanço geral de segurança de “scorch” e taxa de cura, o que é muito desejável. No entanto, as aminas secundárias produzem
25 nitrosaminas estáveis que têm sido objeto de crítica por parte de defensores do meio ambiente. É geralmente aceito que as nitrosaminas são formadas pela reação dos grupos amino secundários com agentes de nitroação derivados de óxidos de nitrogênio e/ou de nitritos. Por outro lado, sabe-se que as aminas primárias produzem nitrosaminas instáveis; as estruturas nitroso rearranjam em
30 hidróxidos de diazônio que facilmente se decompõem nos álcoois correspondentes, nitrogênio e água.

As sulfenamidas baseadas em aminas primárias mais utilizadas são TBBS e CBS. Ambas são deficientes em segurança de "scorch" em relação ao derivado morfolina, MBS, que apresenta nível muito desejável de segurança de "scorch".

5 N-t-amil-2-benzotiazol sulfenamida (TABS) e N-t-octil-2-benzotiazol sulfenamida (TDBS) embora sejam sulfenamidas à base de aminas primárias não são utilizadas como aceleradores devido a seu alto custo de produção.

O artigo de Gögh, J. et al. "Relations between the structure and vulcanization characteristics of N-substituted 2-benzothiazole sulfenamides",
10 Plasty Kau., Vol 26(10), pp. 301-7 (1989) relata que a segurança a scorch aumenta, enquanto a taxa de vulcanização diminui à medida que o ambiente estérico do grupo amina de uma benzotiazol sulfenamida aumenta. Esta referência conclui que enquanto os aceleradores sulfenamida mais favoráveis apresentam elevada segurança ao scorch e alta taxa de vulcanização, a
15 consecução destas propriedades ideais é limitada devido à natureza contraditória da segurança de scorch e taxa de vulcanização, isto é, quanto maior a segurança de scorch menor a taxa de vulcanização e vice-versa.

Complexos bis(ditiocarbamato)zinco(II) são conhecidos aceleradores para a vulcanização de borracha, conforme citado nos artigos por Coucouvanis
20 D. "The chemistry of the dithioacid and 1,1-dithiolate Complexes". Prog Inorg Chem Vol. 11, pp 233-469 (1969); Nieuwenhuizen PJ, Reedijk J, van Duin M, McGill WJ. "Thiuram- and dithiocarbamate- accelerated sulfur vulcanization from the chemist's perspective; methods, materials and mechanisms reviewed". Rubber Chem Technol Vol. 70, pp 368-429 (1997); e Hogarth G. "Transition
25 metal dithiocarbamates: 1978-2003". Prog Inorg Chem Vol. 53, pp 71-561 (2005). Estes complexos são conhecidos como ultra-aceleradores devido a suas propriedades de aceleração extremamente rápidas. Verificou-se que misturas para vulcanização contendo complexos tris(ditiocarbamato)zinco(II) de fórmula geral $[Zn(R_2NCS_2)_3]$ eram mais aceleradas do que misturas contendo
30 complexos bis(ditiocarbamato)zinco(II) de fórmula geral $[Zn(R_2NCS_2)_2]$. As espécies aniônicas são mais solúveis em solventes orgânicos e nucleófilos

mais fortes do que os complexos neutros correlatos. Estes fatos podem ser responsáveis por sua maior atividade.

Os ditiocarbamatos são conhecidos como ultra-aceleradores e são normalmente usados em quantidade pequenas na ativação de aceleradores mais lentos, dando origem a compostos com valores médios de módulo. São rápidos demais se usados isoladamente na vulcanização de composições sólidas e, por isso, são mais empregados na vulcanização de látices. Não são conhecidos ditiocarbimatos comerciais usados como aceleradores.

A literatura de patentes aponta vários documentos relativos à busca de soluções para a questão da geração de nitrosaminas tóxicas decorrentes do uso de aceleradores no processamento de borrachas.

A patente U.S. 5.684.091 descreve que a combinação de dissulfeto de tetrabenziltiuram, resina fenólica tipo novolac modificada com óleo de castanha de caju, um composto de bismaleimida e um composto sulfenamida, além de enxofre nas proporções usuais atinge excelente vulcanização de borrachas e resulta em boas propriedades físicas do vulcanizado em ausência da geração de nitrosaminas indesejáveis e vapores durante o processamento e cura.

A patente U.S. 5.554.699 descreve aceleradores ramificados e cíclicos do tipo N,N-dialquilditiocarbamila que apresentam desempenho similar aos aceleradores correspondentes N,N-dialquilditiocarbamila de cadeia linear, sem no entanto produzir proporções detectáveis de N-nitrosaminas prejudiciais ao meio ambiente.

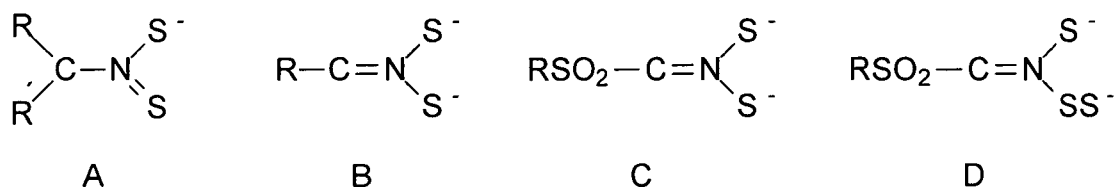
A patente U.S. 5.686.536 descreve o uso de cistamina, da classe dos diaminoalquil dissulfetos, como um acelerador secundário em sistemas vulcanizáveis por enxofre. A cura da borracha é acelerada e a borracha resultante é estável, não sofrendo reversão ou pós vulcanização quando a cura atinge o seu platô. Sendo a cistamina uma amina primária não há formação de nitrosaminas estáveis.

A patente U.S. 5.840.908 trata de cicloexilaminas substituídas com derivados dialquila e sulfenamidas derivadas de benzilaminas alfa-substituídas que apresentam segurança de scorch aperfeiçoada em relação a CBS e TBBS,

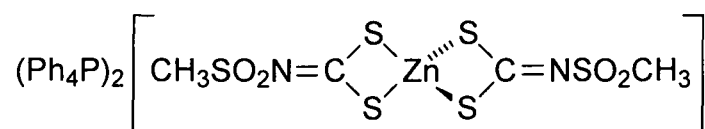
e próxima do derivado morfolina MBS, sem o uso de retardadores externos, e sem a geração de nitrosaminas estáveis.

A literatura científica descreve um grande número de ditiocarbamatos, seus complexos metálicos e aplicações. O volume de informações sobre os ditiocarbimatos, compostos de estrutura semelhante, é bem menor. Este número é ainda mais restrito em relação a ditiocarbimatos e tritioarbimatos derivados de sulfonamidas.

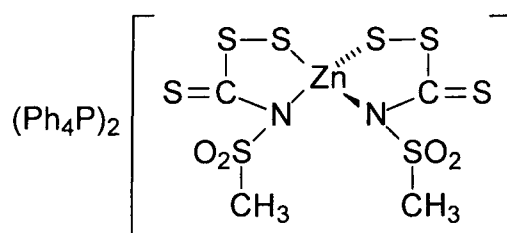
As fórmulas químicas a seguir identificam os ânions ditiocarbamato (A), ditiocarbimato (B), ânion ditiocarbimato derivado de sulfonamida (C) e tritioarbimato derivado de sulfonamida (D).



O artigo por Oliveira MRL, Perpétuo GJ, Janczak J e Rubinger MMM, "Synthesis, structural and spectroscopic characterization of novel zinc(II) complexes with *N*-methylsulfonyldithiocarbimato and *N*-methylsulfonyltrithiocarbimato ligands", in *Polyhedron*, Vol. 26(1), pp. 163-68 (2007), descreve dois novos complexos de zinco(II), um ditiocarbimato $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ (**1**) e um tritioarbimato $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_3)_2]$ (**2**), obtidos em forma cristalina pela reação entre *N*-metilsulfonilditiocarbimato de potássio ($\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2\text{K}_2$), acetato de zinco(II) diidratado e cloreto de tetrafenilfosfônio em dimetilformamida. Os complexos cristalizam no sistema monoclinico. O íon Zn(II) central tem coordenação tetraédrica distorcida em ambos os compostos. Em **1** o ligante ditiocarbimato coordena via dois átomos de S enquanto em **2** o ligante tritioarbimato coordena via átomos de S e N. Ambos os complexos foram caracterizados por espectroscopia no IV, e de RMN de ^1H e ^{13}C . O composto **2** é o primeiro exemplo de um complexo de zinco(II) com tritioarbimato.



1



2

Em um outro artigo por Oliveira MRL e De Bellis VM, "Preparation of novel Cobalt(III) complexes with dithiocarbimato derived from sulfonamides", in *Transition Metal Chemistry*, Vol. 24(2), pp. 127-130 (1999), os autores descrevem a reação entre N-R-sulfonilditiocarbimatos de potássio, $\text{K}_2(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)$ (R=Me, Ph, 4-MeC₆H₄, 2-MeC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-BrC₆H₄) e $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, produzindo ânions complexos $[\text{Co}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_3]^{3-}$, que foram isolados sob a forma de seus sais de Bu_4N^+ . Dados de análise elementar, espectros no infravermelho e ultravioleta-visível foram consistentes com a formação de complexos octaédricos e diamagnéticos contendo ligações cobalto-enxofre.

Oliveira MRL et al., no artigo "Preparation of novel palladium(II) complexes with dithiocarbimato from sulfonamides", in *Transition metal chemistry* Vol. 28(4), pp.455-9 (2003) descrevem que N-R-sulfonilditiocarbimatos de potássio, $\text{K}_2(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)$ (R=Me, Ph, 2-MeC₆H₄), reagem com $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ para produzir ânions complexos bis(N-R-sulfonilditiocarbimato)paladato(II) $[\text{Pd}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$, que foram isolados sob forma de seus sais de Bu_4N^+ . Quando a reação foi efetuada em presença de Ph_3P em razão 2:1 em relação a $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, foram obtidos complexos do tipo N-R-sulfonilditiocarbimato bis(trifenilfosfina)paládio(II). Dados de análise elementar, espectros no IV e espectros eletrônicos foram consistentes com a

formação de complexos diamagnéticos quadráticos planos contendo ligações paládio-enxofre no primeiro caso e complexos quadráticos planos mistos de paládio com Ph_3P e ditiocarbimatos no segundo caso.

Um outro artigo por Oliveira MRL et al., "Synthesis of a Novel Nickel(II) Complex with Dithiocarbamate from Sulfonamide " in Structural Chemistry, Vol. 10(1), pp. 41-5 (1999), descreve a reação entre N-4-metilfenilsulfonilditiocarbimato de potássio, $\text{K}_2(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)$, cloreto de Níquel(II) hexaidratado e brometo de tetrabutílamônio para formar $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ni}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2\text{C}=\text{NSO}_2)_2]$. Dados de análise elementar, IR e UV-Vis foram consistentes com a formação de um complexo quadrático plano diamagnético contendo ligações níquel-enxofre. Análise de estrutura por técnicas de difração de raios-X mostra que esta substância cristaliza no grupo triclinico $P\bar{1}$ com $a = 10.474(3) \text{ \AA}$, $b = 10.767(3) \text{ \AA}$, $c = 13.657(3) \text{ \AA}$ e $\alpha = 81.54(2)^\circ$, $\beta = 80.44(2)^\circ$, $\gamma = 67.63(2)^\circ$, $V = 1398.5(8) \text{ \AA}^3$, e $Z = 2$. O átomo de níquel se coordena a quatro átomos de enxofre.

Assim, a literatura já apresenta exemplos de sínteses e caracterizações estruturais de alguns ditiocarbimatos de metais. Entretanto, nada foi publicado a respeito de estudos para a aplicação dessa classe de compostos na vulcanização da borracha.

A técnica ainda necessita de composições de borracha vulcanizadas com enxofre contendo aceleradores de vulcanização cujo uso não produza nitrosaminas nocivas ao ambiente e onde esses aceleradores são constituídos de metais e íons ditiocarbimatos ou tritiocarbimatos derivados de sulfonamidas, tais composições e o processo de vulcanização utilizando tais compostos sendo descritos e reivindicados no presente pedido.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

De um modo amplo, a invenção trata de uma composição vulcanizada com compostos de enxofre, dita composição compreendendo:

- a) 100 phr de uma borracha selecionada dentre o grupo que consiste de borracha natural ou uma borracha derivada de dienos, e misturas das mesmas;
- b) entre 1,5 e 4 phr de ácido esteárico;

- c) entre 2,0 e 4,0 phr de óxido de zinco;
- d) entre 1,0 e 3,0 phr de antioxidante;
- e) entre 0 e 50 phr de negro de fumo;
- f) entre 0,5 e 2 phr em relação à borracha, de um complexo metálico de ditiocarbimato ou tritocarbimato, ambos derivados de sulfonamidas, e
- g) entre 0,5 e 6 phr de enxofre, um doador de enxofre ou misturas dos mesmos.

A invenção trata ainda do processo de vulcanização de borracha que compreende aquecer a uma temperatura entre 125°C e 180°C um composto de borracha, dito composto compreendendo:

- a) 100 phr de uma borracha selecionada dentre o grupo que consiste de borracha natural ou uma borracha derivada de dienos, e misturas das mesmas;

b) entre 1,5 e 4 phr de ácido esteárico;

c) entre 2,0 e 4,0 phr de óxido de zinco;

d) entre 1,0 e 3,0 phr de antioxidante;

e) entre 0 e 50 phr de negro de fumo;

f) entre 0,5 e 2 phr em relação à borracha, de um complexo metálico de ditiocarbimato ou tritocarbimato, ambos derivados de sulfonamidas, e

g) entre 0,5 e 6 phr de enxofre, um composto doador de enxofre ou misturas dos mesmos.

Assim, a invenção provê uma composição de borracha que compreende um complexo metálico de ditiocarbimato ou tritocarbimato, dito complexo permitindo que a cura da composição ocorra sem formação de nitrosaminas prejudiciais ao ambiente.

A invenção provê ainda um processo de vulcanização de borracha que compreende aquecer dita composição entre 125°C e 180°C para vulcanizar a mesma.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A FIGURA 1 anexa é um gráfico ilustrativo das curvas reométricas para borracha natural (NR) composta com 0,8 phr de diferentes aceleradores. Na Figura 1A os aceleradores são usados em borracha sem carga, enquanto na

Figura 1B os aceleradores são usados em uma borracha com cargas: 1: ZNIBU; 2: CBS; 3: MBTS; 4: TMTD.

A FIGURA 2 anexa ilustra em gráfico as curvas reométricas para a borracha natural composta com: 1: 0,8 phr ZNIBU, sem carga; 2: 0,8 ZNIBU, com carga; 3: 1,2 phr ZNIBU, sem carga; 4: 1,2 phr ZNIBU, com carga.

A FIGURA 3 anexa ilustra em gráfico a resistência à tração dos compostos com carga e sem carga vulcanizados com diferentes proporções de aceleradores: Figura 3A 0,8 phr, sem carga; Figura 3B 0,8 phr, com carga; Figura 3C 1,2 phr, sem carga; e Figura 3D 1,2 phr, com carga.

10 DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Sob um aspecto, a invenção trata pois de uma composição de borracha vulcanizável por enxofre que compreende borracha natural ou uma borracha de dienos, ou mistura das mesmas, ácido esteárico, óxido de zinco, e antioxidante, negro de fumo opcional e entre 0,5 e 2 phr em relação à borracha, de um complexo metálico de ditiocarbimato ou tritiocarbimato derivados de sulfonamidas.

Antioxidantes úteis para as finalidades das composições da invenção são selecionados dentre antioxidantes amínicos ou fenólicos. O aminox é uma amina aromática primária, produto da reação, a baixa temperatura, de difenilamina e acetona. São selecionados antioxidantes amínicos que não geram nitrosaminas, porque os antioxidantes são compostos que sequestram radicais livres que eventualmente sejam formados, dando origem a radicais livres mais estáveis que os originais. Antioxidantes fenólicos incluem por exemplo fenóis estirenados, 2,5-di-tert-butil-4-metilfenol, 2,4,6-tri-tert-butilfenol.

Vantajosamente, os complexos metálicos de ditiocarbimatos e tritiocarbimatos derivados de sulfonamidas conforme a invenção não produzem nitrosaminas nocivas ao meio ambiente quando do uso dos mesmos nas composições de borracha vulcanizadas com enxofre.

As borrachas úteis para as composições da invenção compreendem borracha natural (NR) e borrachas de dienos, ou misturas das mesmas. Assim, são borrachas de dieno úteis para a invenção, *cis*-1,4-poliisopreno sintético, EPDM, polibutadieno, policloropreno, copolímeros de isopreno e isobutileno,

copolímeros de acrilonitrila e butadieno, copolímeros de acrilonitrila e isopreno, copolímeros de estireno, butadieno e isopreno, copolímeros de estireno e butadieno e misturas dos mesmos.

5 O óxido de zinco, antioxidante, ácido esteárico, e negro de fumo são produtos comerciais.

O enxofre e doador de enxofre são selecionados do grupo que consiste de enxofre elementar, polissulfeto polimérico e adutos de enxofre olefina.

Os complexos com ditiocarbimatos e tritiocarbimatos (Fórmulas III e IV, respectivamente, da Figura 1) úteis para a invenção têm estruturas gerais
10 $A_x[M(R-SO_2N=CS_2)_y]_z$ e $A_x[M(R-SO_2N=CS_3)_y]_z$, onde:

a) A é um cátion apropriado, como por exemplo, K^+ , NH_4^+ , cátions alquilamônio, arilamônio e fosfônio;

b) M é Zn e Ni;

c) R é um grupo arila ou alquila com 1 a 10 átomos de carbono, com ou sem
15 substituintes cloro, bromo, flúor, iodo, cadeias ramificadas ou lineares alquila e arila);

d) x, y e z são números tais que a carga total da espécie seja igual a zero.

Exemplos de tais bisditiocarbimato e bistritiocarbimatos já publicados na literatura incluem aqueles descritos nos artigos citados acima:

- 20
- $(Bu_4N)_2[Zn(4-CH_3C_6H_4SO_2N=CS_2)_2]$, ou bis(*N*-4-metilfenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutílamônio;
 - $(Ph_4P)_2[Zn(R-SO_2N=CS_2)_2]$ onde R = CH₃, CH₃CH₂, CH₃(CH₂)₃, CH₃(CH₂)₇: bis(*N*-R-sulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio;
 - $(Ph_4P)_2[Zn(CH_3SO_2N=CS_3)_2]$ ou bis(*N*-metilsulfoniltritiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio;
- 25
- $(Bu_4N)_3[Co(RSO_2N=CS_2)_3]$ onde R=Me, Ph, 4-MeC₆H₄, 2-MeC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-BrC₆H₄ ou tris(*N*-R-sulfonilditiocarbimato)cobaltato(III) de tetrabutílamônio.)
 - $(Bu_4N)_2[Pd(RSO_2N=CS_2)_2]$ onde R=Me, Ph, 4-MeC₆H₄, 2-MeC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-BrC₆H₄ ou bis(*N*-R-sulfonilditiocarbimato)paladato(II) de tetrabutílamônio.
- 30

- $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ni}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2\text{C}=\text{NSO}_2)_2]$ ou bis(*N*-4-metilfenilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutílamônio; e
- $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Ni}(\text{R-SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ onde $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{CH}_2, \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3, \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7$ bis(*N*-*R*-sulfonilditiocarbimato)niquelato(III) de tetrafenilfosfônio.

5

Um esquema da síntese desses complexos pode ser visto na Figura 1.

A seguir no presente relatório serão dados detalhes relativos a um complexo de zinco, mas deve ficar claro para os especialistas que os resultados obtidos para este complexo em particular se aplicam, com pequenas variações e adaptações, aos outros complexos metálicos citados.

10

A invenção será ilustrada por um Exemplo específico, que não deve ser considerado limitativo.

EXEMPLO

Um esquema da síntese do bis(4-metilfenilsulfonil ditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutílamônio (ZNIBU) pode ser visto na Figura 2. Esta substância pode ser assim obtida:

15

Acetato de zinco(II) diidratado (74,41g, 0,34 mol) e brometo de tetrabutílamônio (219,83 g, 0,68 mol) são adicionados a uma solução de 4-metilfenilsulfonilditiocarbimato de potássio diidratado (244,77g, 0,68 mol) em metanol (300 mL) e água (900 mL). A mistura é mantida sob agitação à temperatura ambiente durante 1 hora e o produto amarelado é filtrado, lavado com água destilada (4 L), etanol (300 mL) e éter dietílico (150 mL) e seco sob pressão reduzida, produzindo o ZNIBU, $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ (327,44 g, 0,31mol). Os dados a seguir caracterizam o ZNIBU.

20

Análise Elementar: Encontrado (calculado para $\text{C}_{48}\text{H}_{86}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_6\text{Zn}$): C, 55,24 (55,38); H, 8,06 (8,33); N, 5,44 (5,38); Zn, 6,20 (6,28) %. P.F. (°C): 161,8-162,2. IV (bandas mais intensas) (cm^{-1}): 1372 $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1266 $\nu_{\text{ass}}(\text{SO}_2)$; 1136 $\nu_{\text{sym}}(\text{SO}_2)$; 939 $\nu_{\text{ass}}(\text{CS}_2)$ e 312 $\nu(\text{ZnS})$. ^1H RMN (δ) J(Hz): 7,83 (d, 4H, $J = 8,2$, H2 e H6); 7,17 (d, 4H, $J = 8,1$, H3 e H5); 2,34 (s, 6H, CH_3); Cation Tetrabutílamônio: 3,24, (m, 16H, CH_2N); 1,60-1,50 (m, 16 H, CH_2); 1,46-1,26 (m, 16 H, CH_2); 0,95 (t, 24 H, $J = 7,0$, CH_3). ^{13}C RMN (δ): 208,50 ($\text{N}=\text{CS}_2$);

25

30

141,00 (C1); 127,72 (C2 e C6); 128,32 (C3 e C5); 140,14 (C4); 21,41 (CH₃);
Sinais do cátion tetrabutylamônio (δ): 58,60 (CH₂N); 23,93 (CH₂); 19,67 (CH₂);
13,73 (CH₃).

Assim como os demais complexos de ditiocarbimatos e tritiocarbimatos
5 derivados de sulfonamidas com metais utilizados nesta invenção, o ZNIBU é
bastante estável em condições ambientes.

O ZNIBU é levemente solúvel em água, metanol e etanol, e é solúvel
em clorofórmio e diclorometano. Uma forte banda em 1372 cm⁻¹ observada em
seu espectro vibracional foi atribuída à vibração $\nu_{C=N}$. A vibração $\nu_{ass}CS_2$ foi
10 observada em uma frequência mais elevada (955 cm⁻¹) no espectro do sal
correlato de potássio de ditiocarbimato do que no espectro do ZNIBU (939 cm⁻¹),
o que confirma a complexação. O espectro do ZNIBU também mostra a
esperada banda média em 312 cm⁻¹ atribuída à vibração de estiramento de Zn-
S, indicando uma coordenação bidentada por dois átomos de enxofre do
15 ligante ditiocarbimato.

O espectro de RMN de ¹H mostra todos os sinais esperados para os
átomos de hidrogênio do cátion tetrabutylamônio. Os demais sinais podem ser
atribuídos ao grupo CH₃ ligado ao anel aromático e aos átomos de hidrogênio
aromáticos. As curvas de integração no espectro de RMN de ¹H são
20 consistentes com uma proporção de 2:1 entre o cátion tetrabutylamônio e o
ânion complexo. O espectro de RMN de ¹³C mostra os seis sinais esperados
devidos ao segmento ditiocarbimato. O sinal do átomo de carbono do grupo
N=CS₂ (208,50 δ) é deslocado no espectro do complexo para um campo mais
alto se comparado ao espectro do ligante (225,19 δ) devido à complexação por
25 dois átomos de enxofre.

Os dados espectroscópicos para o composto ZNIBU são similares aos
dados observados para outros compostos análogos, como por exemplo: o
bis(4-metilfenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio, citado na
referência conforme o artigo por Perpétuo GJ, Oliveira MRL, Janczak J, Vieira
30 HP, Amaral FF, De Bellis VM. "Syntheses, crystal structure and spectroscopic
characterization of novel N-R-sulfonyldithiocarbamate zinc(II) complexes", in

Polyhedron Vol. 22, pp. 3355-3362 (2003), e ainda similares aos do complexo bis(metilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio, conforme o artigo por Oliveira MRL, Perpétuo GJ, Janczak J, Rubinger MMM. "Synthesis, structural and spectroscopic characterization of novel zinc(II) complexes with N-methylsulfonyldithiocarbimato and N-methylsulfonyltrithiocarbimato ligands." Polyhedron 26, pp. 163-168 (2007). Esses compostos apresentam uma configuração tetraédrica distorcida em torno do átomo de zinco devido à quelação bidentada por dois átomos de enxofre dos ligantes ditiocarbimato.

É preparada uma composição de borracha natural nas seguintes proporções em phr: borracha natural (NR), 100; ácido esteárico 2,5; óxido de zinco 3,5; enxofre, 2,5; negro de fumo zero ou 20; antioxidante (2,0), acelerador (0,8 ou 1,2). Para fins de comparação são testados além do composto da invenção (ZNIBU), aceleradores comerciais: CBS, MBTS e TMTD.

A borracha natural empregada tem viscosidade Mooney ML 1+4(100°C) = 74,8; os outros ingredientes são de grau comercial.

A mistura é efetuada em moinho de rolos, à temperatura ambiente. Os parâmetros reométricos são determinados em um reômetro de disco oscilante da Tecnologia Industrial, e 1°arc, conforme ASTM D 2084. As misturas são vulcanizadas e moldadas em placas em uma prensa hidráulica operando a 150°C e 3.0 MPa. A partir das placas são cortadas amostras para testes de resistência à tração (ASTM D412) e resistência ao rasgamento (ASTM D 624).

A eficiência de ZNIBU como acelerador para a vulcanização da borracha natural foi investigada pela variação do torque em função do tempo.

A Tabela 1 abaixo mostra dados de curvas reométricas obtidas para ZNIBU bem como para CBS, MBTS e TMTD como aceleradores. Esses três compostos foram escolhidos pois pertencem a diferentes classes de aceleradores e, portanto, terão diferentes influências sobre a borracha em relação à vulcanização, conforme se sabe a partir dos artigos por Travas-Sejdic J, Jelencic J, Bravar M, Fröbe Z. "Characterization of the natural rubber vulcanizates obtained by different accelerators". Eur Polym J 32(12), pp. 1395-1401 (1996); da Costa HM, Visconte LLY, Nunes RCR, Furtado CG. "Aspectos históricos da vulcanização" Polímeros: Ciência e Tecnologia Vol.13(2), pp. 125-

129 (2003); da Costa HM, Visconte LLY, Nunes RCR, Furtado CG. "Rice husk ash filled natural rubber compounds. III. The role of metal oxides on the kinetics of sulfur vulcanization." J Appl Polym Sci Vol. 90, pp. 1519-1531 (2003). Por conseguinte, características tais como taxa de cura, segurança de scorch, número e tipo de reticulações formadas serão ditadas pela escolha do acelerador.

A partir dos dados da Tabela 1 pode ser visto que a vulcanização com ZNIBU procede em taxas mais lentas do que com qualquer dos outros compostos. Uma aceleração é conseguida aumentando a proporção de ZNIBU, especialmente em presença de negro de fumo. Em todos os casos, a adição desta carga tem um efeito positivo sobre (Mh – MI), que tem relação com o grau de reticulação, particularmente quando se usa ZNIBU como acelerador. Para este composto, os valores de (Mh – MI) são quase de mesma magnitude do que aqueles obtidos para CBS, um dos aceleradores mais comuns para borracha natural NR.

TABELA 1

Acelerador	Proporção de Acelerador (phr)	Negro de fumo (phr)	Torque Mínimo, MI (dN.m)	Torque Máximo, Mh (dN.m)	(Mh – MI)	t ₉₀ (min)
ZNIBU	0,8	0	4,85	25,29	20,44	35,4
	1,2		5,53	25,06	19,53	30,0
	0,8	20	6,66	31,72	25,06	29,4
	1,2		5,31	32,06	26,75	21,0
CBS	0,8	0	2,82	25,50	22,68	11,6
	1,2		2,93	27,09	24,16	8,7
	0,8	20	4,29	30,60	26,31	11,4
	1,2		6,21	34,00	27,79	8,3
MBTS	0,8	0	3,39	21,34	17,95	12,0
	1,2		6,00	23,03	17,03	7,6
	0,8	20	6,10	26,42	20,32	12,0
	1,2		6,32	27,54	21,22	10,2

TMTD	0,8	0	3,05	25,49	22,44	4,8
	1,2		4,63	27,55	22,92	3,6
	0,8	20	5,31	29,12	23,81	4,4
	1,2		6,55	34,40	27,85	3,8

t_{90} : tempo ótimo de vulcanização

CBS: N-cicloexil-2-benzotiazol-2-sulfenamida

MBTS: dissulfeto de benzotiazol

TMTD: dissulfeto de tetrametiltiuram

5 As curvas reométricas registradas durante a vulcanização dos compostos em presença de 0,8 phr de acelerador estão representadas nas Figuras 3 A e B.

Estas curvas mostram a tendência de reversão de NR sob aquecimento contínuo. Em presença de qualquer dos aceleradores comerciais, o torque
10 atinge seu valor máximo e então começa a decrescer. Esta é uma característica bem conhecida da borracha natural e é o resultado da degradação causada pela oxidação das duplas ligações remanescentes na cadeia principal da borracha. De modo interessante, isto não acontece em presença de ZNIBU, durante a duração do experimento.

15 Por incorporação de uma proporção maior de acelerador, 1,2 phr, a mesma tendência é observada nos compostos sem carga (curvas 1 e 3 na Figura 4), e ainda não se observa tendência à reversão. Isto começa a aparecer para 1,2 phr de ZNIBU no compósito com carga.

A Figura 5 mostra dados de resistência à tração para os compostos em
20 presença de diferentes aceleradores. A partir das curvas na Figura 5A pode ser visto que ZNIBU e CBS têm comportamento similar e apresentam os resultados mais altos. Em presença de negro de fumo – Figura 5B – estes dois aceleradores dão origem a compostos que ainda se comportam de modo similar.

25 Um incremento no teor desses aceleradores para os compostos sem carga – Figura 5C – não tem efeito significativo já que a resistência à tração permanece praticamente a mesma. Em presença de negro de fumo, ZNIBU, CBS e MBTS dão resultados que são muito próximos uns dos outros. No

entanto, ao considerar ZNIBU sozinho, a adição do negro de fumo não trouxe nenhuma melhora na propriedade.

Verifica-se que em ausência do negro de fumo, o ZNIBU foi o que forneceu o maior valor de resistência à tração. Os aceleradores comerciais CBS e MBTS somente se equiparam ao ZNIBU em presença da carga. Significa dizer que a presença do ZNIBU garante altos valores da propriedade mesmo em ausência da carga reforçante.

A Tabela 2 abaixo mostra os valores de resistência ao rasgamento de compostos de borracha natural vulcanizados com diferentes aceleradores.

Para os compostos sem carga vulcanizados com 0,8 phr de acelerador, mostrados na Tabela 2, os valores mais elevados de resistência ao rasgamento são dados por ZNIBU e CBS. Ao aumentar a proporção desses dois aceleradores, a propriedade piora em oposição ao que ocorre com os outros compostos. O efeito positivo do negro de fumo é visto em todos os casos e no que diz respeito a esta propriedade, ZNIBU tem comportamento muito similar ao dos aceleradores comerciais.

A adição do complexo a uma formulação padrão de borracha natural indicou que o ZNIBU se comporta como um acelerador lento na vulcanização. No entanto, no que diz respeito a propriedades mecânicas, resistência à tração e ao rasgamento, compostos de borracha natural formulados com ZNIBU dão valores de mesma magnitude que aqueles encontrados para compostos de borracha natural vulcanizados em presença de três dos aceleradores comerciais mais usados, CBS, MBTS e TMTD.

Com o aumento de ZNIBU de 0,8 para 1,2 phr, a resistência à tração dos compostos sem carga não mudou e diminuiu em presença de negro de fumo. Em relação ao tempo ótimo de vulcanização, t_{90} , teores mais elevados de ZNIBU levam a valores reduzidos, mas ainda muito longos quando comparados aos aceleradores comerciais.

A não produção de nitrosaminas é o grande trunfo do ZNIBU, juntamente com o fornecimento de propriedades iguais ou até melhores que aquelas dadas pelos compostos comerciais atualmente em uso. O fato de ser um acelerador lento é uma característica que pode ser corrigida com a adição de outros

aditivos. Além disso, aceleradores lentos têm também aplicação exatamente por serem lentos.

TABELA 2

Acelerador	Proporção de Acelerador (phr)	Negro de fumo (phr)	Resistência ao Rasgo (kN/m)
ZNIBU	0,8	0	34,8
	1,2		28,0
	0,8	20	36,7
	1,2		37,1
CBS	0,8	0	34,7
	1,2		33,9
	0,8	20	39,1
	1,2		40,0
MBTS	0,8	0	30,9
	1,2		33,1
	0,8	20	33,7
	1,2		34,4
TMTD	0,8	0	30,2
	1,2		31,2
	0,8	20	38,4
	1,2		34,6

- 5 Muitas variações podem ser feitas, tanto na composição, quanto na temperatura de obtenção da borracha vulcanizada com esses novos aceleradores. Além disso, pode-se variar o metal e as cadeias alifáticas ou aromáticas ligadas aos grupos SO_2 presentes nas estruturas desses ditiocarbimatos ou tritiocarbimatos. O ZNIBU e as condições acima descritas apenas exemplificam a invenção. Em todos os casos a que este pedido se refere, os complexos metálicos com ditiocarbimatos ou tritiocarbimatos derivados de sulfonamidas têm propriedades aceleradoras da vulcanização, e o processo não envolve a formação de nitrosaminas.
- 10

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de borracha vulcanizada com compostos de enxofre, caracterizada por dita composição compreender
- 5 a) 100 phr de uma borracha selecionada dentre o grupo que consiste de borracha natural ou uma borracha derivada de dienos, e misturas das mesmas;
- b) entre 1,5 e 4 phr de ácido esteárico;
- c) entre 2,0 e 4,0 phr de óxido de zinco;
- d) entre 1,0 e 3,0 phr de antioxidante;
- 10 e) entre 0 e 50 phr de negro de fumo;
- f) entre 0,5 e 2 phr em relação à borracha, de um complexo metálico de ditiocarbimato ou de tritocarbimato, e
- g) entre 0,5 e 6 phr de enxofre, um doador de enxofre ou misturas dos mesmos.
- 15 2. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por os complexos ditiocarbimato e tritocarbimato apresentarem estruturas do tipo $A_x[M(R-SO_2N=CS_2)_y]_z$ e $A_x[M(R-SO_2N=CS_3)_y]_z$, onde:
- a) A é um cátion apropriado, como por exemplo, K^+ , NH_4^+ , cátions alquilamônio, arilamônio e fosfônio;
- 20 b) M é Zn e Ni;
- c) R é um grupo arila ou alquila com 1 a 10 átomos de carbono, com ou sem substituintes cloro, bromo, flúor, iodo, cadeias ramificadas ou lineares alquila e arila; e
- d) x, y e z são números tais que a carga total da espécie seja igual a zero.
- 25 3. Composição de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizada por o complexo metálico de ditiocarbimato ser $(Bu_4N)_2[Zn(4-CH_3C_6H_4SO_2N=CS_2)_2]$: bis(*N*-4-metilfenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutílamônio.
- 30 4. Composição de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizada por o complexo metálico de ditiocarbimato ser $(Ph_4P)_2[Zn(R-SO_2N=CS_2)_2]$ onde $R = CH_3, CH_3CH_2, CH_3(CH_2)_3, CH_3(CH_2)_7$: bis(*N*-R-sulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio.

5. Composição de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizada por o complexo metálico de tritio carbimato ser $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_3)_2]$: bis(*N*-metilsulfoniltritio carbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio. .
- 5 6. Composição de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizada por o complexo metálico de ditio carbimato ser $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ni}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$: bis(*N*-4-metilfenilsulfonilditio carbimato)niquelato(II) de tetrabutílamônio.
- 10 7. Composição de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizada por o complexo metálico de ditio carbimato ser $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Ni}(\text{R-SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ onde $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{CH}_2, \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3, \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7$: bis(*N*-*R*-sulfonilditio carbimato)niquelato(II) de tetrafenilfosfônio.
- 15 8. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por compreender entre 0,8 e 1,2 phr do dito complexo metálico de ditio carbimato ou tritio carbimato.
- 20 9. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por a borracha de dieno ser *cis*-1,4-poliisopreno sintético, EPDM, polibutadieno, policloropreno, copolímeros de isopreno e butadieno, copolímeros de acrilonitrila e butadieno, copolímeros de acrilonitrila e isopreno, copolímeros de estireno, butadieno e isopreno, copolímeros de estireno e butadieno e misturas dos mesmos.
- 25 10. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por o enxofre e doador de enxofre serem selecionados do grupo que consiste de enxofre elementar, polissulfeto polimérico e adutos de enxofre olefina.
- 30 11. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por estar sob a forma de um pneu, mangueira, uma correia ou uma sola de sapato.
12. Processo de vulcanização de borracha com enxofre, caracterizado por dito processo compreender aquecer a uma temperatura entre 125°C e 180°C a composição de borracha de acordo com a reivindicação 1, dita composição compreendendo:

- a) 100 phr de uma borracha selecionada dentre o grupo que consiste de borracha natural ou uma borracha derivada de dienos, e misturas das mesmas;
- b) entre 1,5 e 4 phr de ácido esteárico;
- 5 c) entre 2,0 e 4,0 phr de óxido de zinco;
- d) entre 1,0 e 3,0 phr de antioxidante;
- e) entre 0 e 50 phr de negro de fumo;
- f) entre 0,5 e 2 phr em relação à borracha, de um complexo metálico de ditiocarbimato ou tritocarbimato, e
- 10 g) entre 0,5 e 6 phr de enxofre, um composto doador de enxofre ou misturas dos mesmos.
13. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado por os ditos complexos ditiocarbimato e tritocarbimato apresentarem estruturas do tipo $A_x[M(R-SO_2N=CS_2)_y]_z$ e $A_x[M(R-SO_2N=CS_3)_y]_z$, onde:
- 15 a) A é um cátion apropriado, como por exemplo, K^+ , NH_4^+ , cátions alquilamônio, e arilamônio e fosfônio;
- b) M é Zn e Ni;
- c) R é um grupo arila ou alquila com 1 a 10 átomos de carbono, com ou sem substituintes cloro, bromo, flúor, iodo, cadeias ramificadas ou lineares alquila e arila; e
- 20 d) x, y e z são números tais que a carga total da espécie seja igual a zero.
14. Processo de acordo com as reivindicações 12 e 13, caracterizado por o complexo metálico de ditiocarbimato ser $(Bu_4N)_2[Zn(4-CH_3C_6H_4SO_2N=CS_2)_2]$: bis(*N*-4-metilfenilsulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutílamônio.
- 25 15. Processo de acordo com as reivindicações 12 e 13, caracterizado por o complexo metálico de ditiocarbimato ser $(Ph_4P)_2[Zn(R-SO_2N=CS_2)_2]$ onde R = CH_3 , CH_3CH_2 , $CH_3(CH_2)_3$, $CH_3(CH_2)_7$: bis(*N*-R-sulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio.
- 30 16. Processo de acordo com as reivindicações 12 e 13, caracterizado por o complexo metálico de tritocarbimato ser $(Ph_4P)_2[Zn(CH_3SO_2N=CS_3)_2]$: 4-bis(*N*-metilsulfoniltritocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio.

17. Processo de acordo com as reivindicações 12 e 13, caracterizado por o complexo metálico de ditiocarbimato ser $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ni}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2\text{C}=\text{NSO}_2)_2]$: bis(*N*-4-metilfenilsulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutílamônio.
- 5 18. Processo de acordo com as reivindicações 12 e 13, caracterizado por o complexo metálico de ditiocarbimato ser $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Ni}(\text{R-SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ onde $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{CH}_2, \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3, \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7$: bis(*N*-*R*-sulfonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrafenilfosfônio.
- 10 19. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado por a borracha de dieno ser *cis*-1,4-poliisopreno sintético, polibutadieno, EPDM, policloropreno, copolímeros de isopreno e butadieno, copolímeros de acrilonitrila e butadieno, copolímeros de acrilonitrila e isopreno, copolímeros de estireno, butadieno e isopreno, copolímeros de estireno e butadieno e misturas dos mesmos.
- 15 20. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado por compreender entre 0,8 e 1,2 phr do dito complexo metálico de ditiocarbimato ou tritiocarbimato.
- 20 21. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado por o enxofre e doador de enxofre serem selecionados do grupo que consiste de enxofre elementar, polissulfeto polimérico e adutos de enxofre olefina.

FIG. 1A

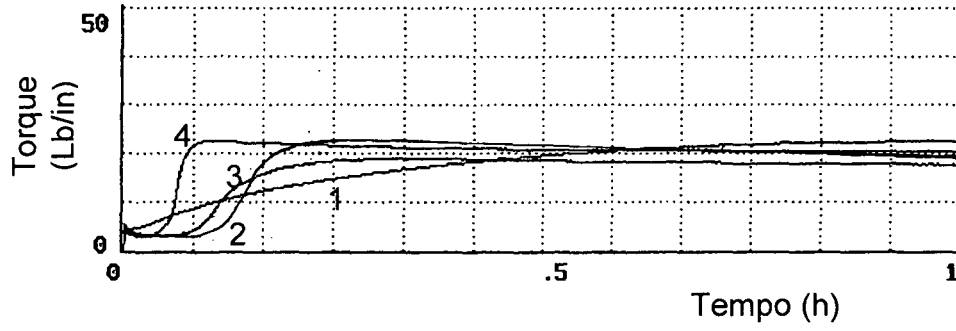


FIG. 1B

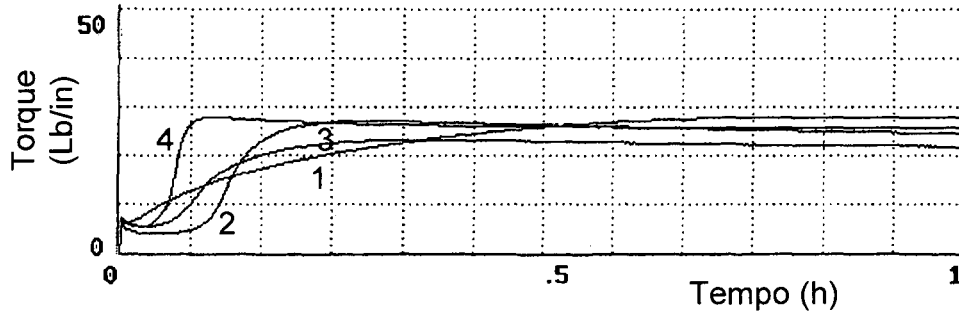


FIG. 2

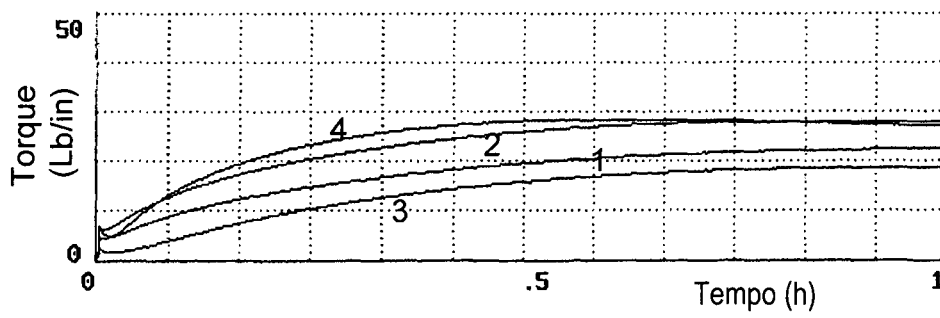


FIG 3A

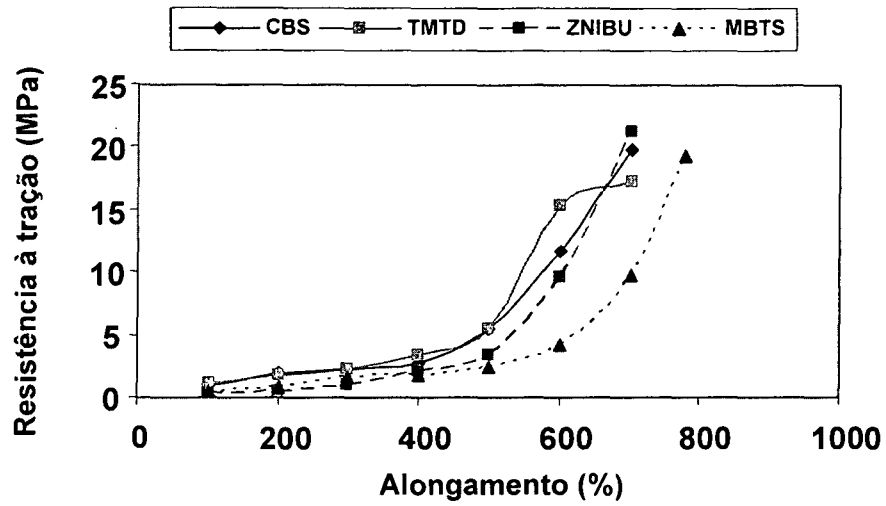


FIG.3B

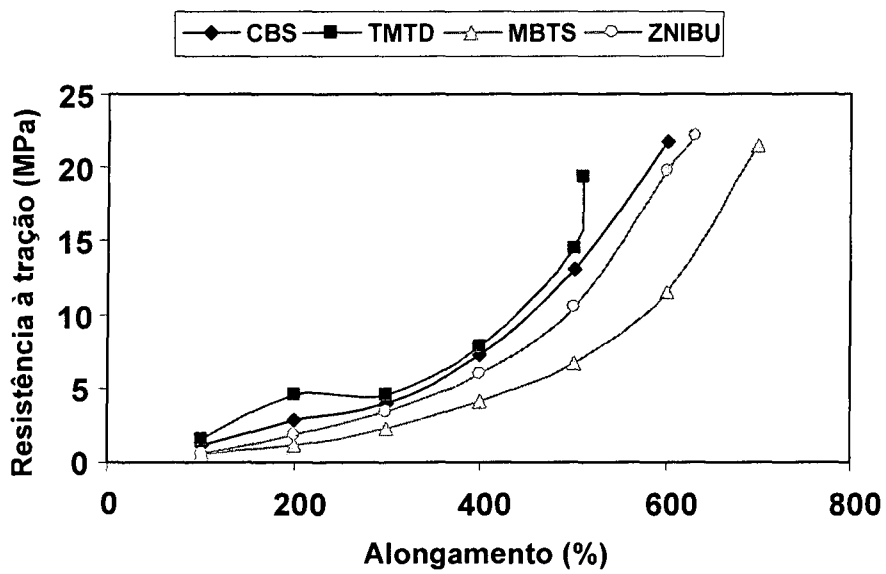


FIG.3C

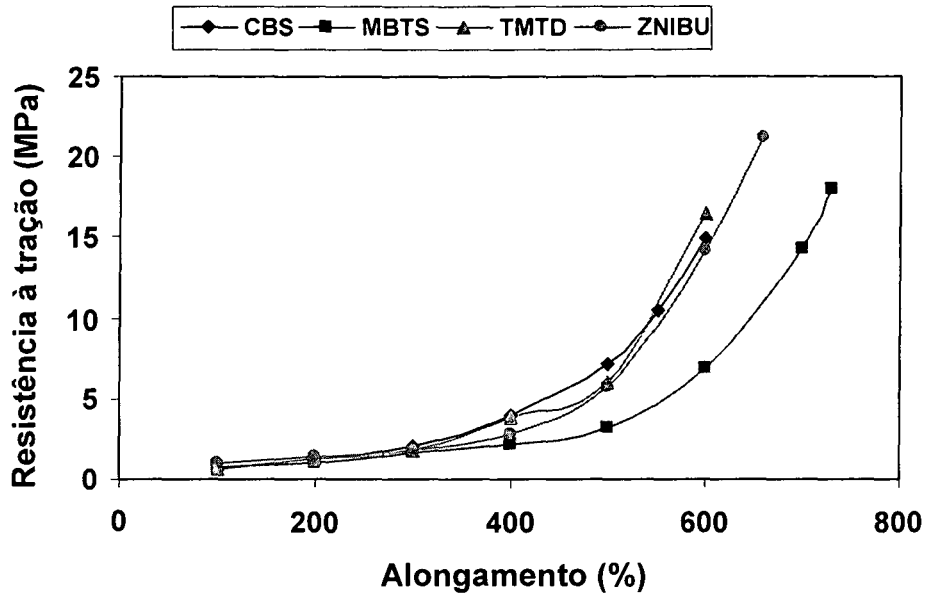
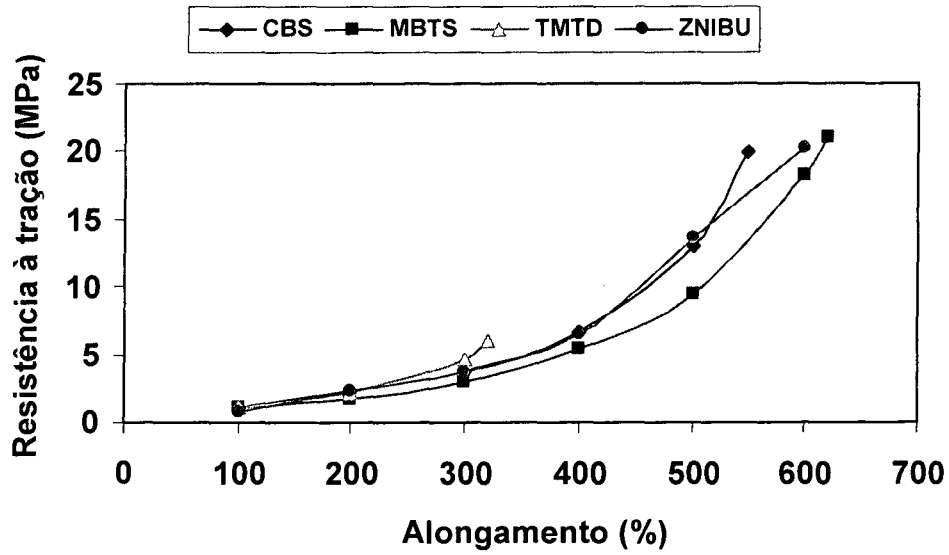


FIG.3D



RESUMO**COMPOSIÇÃO DE BORRACHA VULCANIZADA COM COMPOSTOS DE ENXOFRE E PROCESSO DE VULCANIZAÇÃO DE BORRACHA**

É descrita uma composição de borracha vulcanizada com compostos de enxofre que compreende 100 phr de uma borracha selecionada dentre o grupo que consiste de borracha natural ou uma borracha derivada de dienos, e misturas das mesmas; entre 1,5 e 4 phr de ácido esteárico; entre 2,0 e 4,0 phr de óxido de zinco; entre 1,0 e 3,0 phr de antioxidante; entre 0 e 50 phr de negro de fumo; entre 0,5 e 2 phr em relação à borracha, de um complexo metálico de ditiocarbimato ou de tritocarbimato, e entre 0,5 e 6 phr de enxofre, um doador de enxofre ou misturas dos mesmos. É igualmente descrito o processo de vulcanização da dita composição. Por aquecimento da composição não há liberação de nitrosaminas nocivas ao meio ambiente.