



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

(11) PI 0913647-9 B1



(22) Data do Depósito: 26/06/2009

(45) Data de Concessão: 25/06/2019

(54) Título: MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE UMA MISTURA DE BORRACHA RETICULÁVEL

(51) Int.Cl.: C08J 3/22; C08K 5/00; B29C 47/10.

(30) Prioridade Unionista: 03/07/2008 DE 102008040138.2.

(73) Titular(es): LANXESS DEUTSCHLAND GMBH.

(72) Inventor(es): ANNO BORKOWSKY; ANDREAS SCHRÖDER; HANS-MARTIN ISSEL; REINHARD UPHUS; FLORIAN FISCHER.

(86) Pedido PCT: PCT EP2009058041 de 26/06/2009

(87) Publicação PCT: WO 2010/000677 de 07/01/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 30/12/2010

(57) Resumo: MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE UMA MISTURA DE BORRACHA RETICULÁVEL. A invenção se refere a um método e um dispositivo para a produção de uma mistura de borracha reticulável para pneus de veículos, perfis, elementos de acionamento e outros artigos técnicos de borracha, o qual pode ser executado pelo menos de modo semi- contínuo. Está na base da presente invenção o conhecimento de que as tentativas conhecidas, a partir do estado da técnica, de realizar os métodos normalmente aplicados descontinuamente pelo menos parcialmente continuamente falharam, sobretudo, no problema de que os agentes reticuladores devem ser misturados rápida e homogeneamente com a mistura base, também chamada de mistura base de borracha, sem que com isso o agregado de mistura consistindo de mistura base e agentes reticuladores se aqueça muito fortemente. De acordo com a invenção, a ênfase foi posta, por conta disso, em misturar a mistura base com os agentes reticuladores de maneira confiavelmente homogênea e minimizar a duração da misturação. Uma primeira medida para atingir o objetivo visado consiste em misturar os agentes reticuladores uns com os outros somente antes de esses serem misturados com a mistura base. A mistura dos agentes reticuladores é, a princípio, especialmente envolvida em um (...).

MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE UMA MISTURA DE BORRACHA
RETICULÁVEL

[001] A invenção se refere a um método para a produção de uma mistura de borracha reticulável para pneus de veículos, mangueiras, perfis, elementos de acionamento, o qual pode ser executado pelo menos de modo semi-contínuo bem como a um dispositivo para a execução do método. Misturas homogêneas de borracha, no sentido da invenção, compreendem polímeros e suas misturas, as quais, após a reticulação, apresentam características elásticas, como a borracha natural (NR), borracha de isopreno (IR), borracha de estireno butadieno (SBR, borracha de butadieno (BR), borracha de isopreno isobutileno (IIR), borracha de policloropreno (CR), borracha de acrilonitrila butadieno (NBR), borracha de acrilonitrila butadieno hidrogenada (HNBR), borracha de acrilonitrila butadieno carboxilada (XNBR), borracha de acrilonitrila butadieno hidrogenada carboxilada (HXNBR), borracha de etileno propileno dieno (EPDM), borracha de etileno propileno (EPM), borracha de flúor (FKM), borracha de flúor perfluorada (FFKM), borracha de acrilato etileno (AEM), borracha de acrilato (ACM), polietileno clorado, polietileno clorosulfonado, borracha de etileno vinil acetato (EVA), borracha de silicone, borracha de flúor silicone, borracha de etileno epicloridrina (ECO), borracha de epicloridrina (CO), borracha de poliuretano (PU).

[002] Outros componentes da mistura de borracha são, em especial, materiais de enchimento inorgânicos claros, como mica, caulim, sílex, ácido silícico, calcário, talco, materiais de enchimento de carbono, como fuligem, nanotubos de carbono e/ou materiais de enchimento magnéticos, como pó

de ferro carbonila, óxidos de ferro, agentes de reticulação como enxofre, peróxidos, óxidos metálicos? ácidos graxos, aceleradores como ditiocarbamato (dimetilditiocarbamato de zinco, como, por exemplo, PERKACIT ZDMC da empresa Flexsys, dietilditiocarbamato de zinco como, por exemplo, PERKACIT ZDEC da empresa Flexsys, dibutilditiocarbamatos como, por exemplo, PERKACIT dibutilditiocarbamato de zinco ZDBC da empresa Flexsys etc.), tiurans (dissulfeto de tetrametil tiuram (TMTD), monossulfeto de tetrametil tiuram (TMTM), dissulfeto de tetraetil tiuram (TETD), sulfetos de bis(pentametileno) tiuram (DPTT) etc.), tiouréias (etilenotiouréia (ETU), N,N,N',N'-tetrametiltiouréia (TMTU), dietiltiouréia (DETU), dibutiltiouréia (DBTU) etc.), aceleradores de mercapto (2-mercapto-benzotiazol (MBT), dissulfeto de mercapto- benzotiazol (MBTS), mercapto-benzotiazol de zinco (ZMBT), sulfenamidas (N'-ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (CBS), N-terc-butil-2-benzotiazol-sulfenamida (TBBS), 2- morfolino-benzotiazol-sulfenamida (MBS) etc), aceleradores de tiofosfato e ditiofosfato como zinco-O, ditiofosfato de O-di-n-butil (ZBDP), ditiofosfato de zinco-O-butil-O-hexil, zinco-O, ditiofosfato de O-diisocetil, como, por exemplo, os tipos de Rhenogran® ZDT, ZAT, ZBOP da empresa Rhein Chemie Rheinau GmbH, etc. (ZOPD), ditiofosfato de dodecilamonio-diisocetil (AOPD), bem como guadininas (difetilguanidina (DPG), N',N-di-orto-tolil-guanidina (DOTG) etc.) e/ou , antioxidantes descolorantes e não descolorantes, como parafenildiaminas (isopropil-fenil-parafenilenodiamina (IPPD), parafenilenodiamina (6PPD), N,N-ditolil-p- fenilenodiamina (DTPD) etc.), aminas (trimetil-1,2-dihidroquinolina (TMQ),

(fenil)amina-1,4-naftalendiona (PAN), bis (4-octilfenil)amina (ODPA), difenilamina estirelinizada (SDPA) etc.), mono e bisfenóis, como, por exemplo, os tipos vulcanox 2,2'-metileno-bis-(4-metil-6-tert.butifenol (BPH), 2,2'-isobutilideno-bis-(4,6-dimetil-fenol) (NKF), 2,2'-diciclopentadienil-bis-(4-metil-6-tert.-butil-fenol) (SKF), 2,2'-metileno-bis-(4-metil-6-ciclohexil-fenol (ZKF), 2,6-Di-tert.-butil-p-cresol (BHT), fenol substituído (DS), fenol estirelinizado (SPH), mercaptobenzimidazolas, como, por exemplo, 2-mercaptobenzimidazola (MBI), 2-mercaptometilbenzimidazola (MMBI), Zinco-4- e Zinco-5-metil-2-mercaptop-benzimidazola (ZMMBI), etc.), olefinas, plastificantes parafínicos e/ou aromáticos.

[003] De acordo com o estado da técnica, usualmente, em um primeiro passo, um misturador é alimentado com borracha, materiais de enchimento, plastificantes bem como aditivos térmica e quimicamente estabilizantes. O agregado de mistura é misturado no misturador. Depois de encerrado o processo de mistura, a mistura assim produzida é retirada - a seguir chamada de mistura base. A mistura base retirada é adicionalmente laminada e a mistura base laminada é cortada, em tamanho desejado, em forma de retalho ou em forma de esteira. A mistura ou é diretamente processada ou é armazenada antes do processamento. No armazenamento, as lâminas de mistura (ou uma outra forma de armazenamento) obtidas através da laminação, cortadas em forma de retalhos ou em forma de esteira, são cobertas com agentes de liberação e em seguida empilhadas. Antes do processamento como componente pronto, a mistura base é acelerada. Entende-se por acelerar o fato de que agentes reticuladores e aceleradores

são adicionados para poder reticular rapidamente a borracha. Como agente reticulador bastaria enxofre para poder produzir uma reticulação da borracha. Mas a reticulação levaria, então, muito tempo, via de regra, diversos dias. Para acelerar a reticulação, são adicionados outros produtos químicos ou substâncias, também chamados de aceleradores, que são capazes de acelerar a reticulação, e, em especial, por meio de aquecimento da mistura a temperaturas suficientemente altas, via de regra, acima de 120°C, preferencialmente 150°C. Mas há também misturas vulcanizantes ou reticulantes em temperatura ambiente. Se a mistura é aquecida a temperaturas correspondentes, a mistura se reticula em poucos minutos. É então também problemático o fato de que tal mistura consistindo da mistura base e dos agentes reticuladores é reativa e não pode, portanto, ser aquecida demais antes do processamento como produto final. Em especial, não podem ocorrer temperaturas de mais de 120°C, preferencialmente 100°C. Além disso, as temperaturas não podem, via de regra, ultrapassar por muito tempo os 50°C. Caso contrário, a mistura reticula precocemente e se torna, com isso, inutilizável. Por esse motivo, a mistura base produzida em lotes é, via de regra, primeiramente armazenada e, assim, resfriada, e em um momento posterior misturada com agentes reticuladores.

[004] A parcela de agentes reticuladores na mistura é, via de regra, menor do que 20 por cento em peso.

[005] De acordo com o estado da técnica comum hoje, são misturados agentes reticuladores com a mistura base com ajuda de um cilindro duplo ou cilindro e misturadores internos. A mistura base é alimentada, junto com os agentes

reticuladores, a um cilindro duplo. Algumas regiões do agregado de mistura, depois da passagem da fresta formada pelos dois cilindros, são cortadas ou recortadas do cilindro e realimentadas na fresta do cilindro duplo, para assim misturar os agentes reticuladores com a mistura base. A alimentação do agregado de mistura, bem como o recorte do agregado de mistura, é realizada manualmente. Os agentes reticuladores são individualmente pesados de forma manual para a alimentação. Os agentes reticuladores individuais são adicionados manualmente, em separado uns dos outros, depois da pesagem de cada um.

[006] A misturação com ajuda de um cilindro duplo contribui para que a mistura não possa se aquecer demais, o que teria por consequência uma reticulação precoce. Um cilindro duplo ocupa relativamente muito espaço. A demanda por espaço de um cilindro duplo é de diversos metros quadrados. No recinto de mistura no qual esse método é realizado deve haver, além disso, um dispositivo de pesagem, para poder pesar os agentes reticuladores. Além disso, deve haver espaço suficiente à disposição para que pelo menos uma pessoa possa realizar sem impedimento e com segurança a pesagem e a misturação.

[007] É problemático em relação aos agentes reticuladores o fato de que quantidades relativamente pequenas de agentes reticuladores- são dosadas individualmente através de pesagem, o que leva a desvios relativamente grandes das quantidades dosadas. Se, por exemplo, são necessários cinco componentes a 100 gramas, em cinco casos erros de dosagem ou falhas humanas podem levar a uma dosagem inexata. O método já é, por esse motivo, sujeito

a erros. Além disso, é difícil pesar com suficiente exatidão quantidades assim tão pequenas. Além disso, é facilmente possível que os agentes retificadores sejam contaminados através de luz, umidade ou corpos estranhos, o que pode levar à inutilidade da mistura assim produzida. Os agentes reticuladores podem ser danosos ao meio ambiente, de modo que também o ambiente pode ser contaminado pelos agentes reticuladores.

[008] Depois da misturação com um cilindro duplo, a mistura assim obtida se apresenta em forma de placas ou de lâminas. Essas placas ou lâminas de mistura são, eventualmente, transformadas em outra forma de manipulação (como, por exemplo, tiras) mais adequada para o processamento. As misturas são freqüentemente mais uma vez intermediariamente armazenadas antes do processamento, o que tem especial ligação com o fato de que elas são misturadas em lotes. Contudo, as lâminas de mistura também podem ser imediatamente processadas, sem armazenamento intermediário.

[009] De acordo com o estado da técnica, acontecem regularmente controles de qualidade. Para esse fim, é recortado de uma placa um pedaço do tamanho de uma moeda, por exemplo. Isso ocorre com auxílio de um reômetro. Adicionalmente, parcelas podem ser recortadas da mistura a ser testada e reticuladas a placas. Das placas assim produzidas podem ser pinçados bastonetes de teste de tração, com as quais podem ser realizados adicionalmente testes de tração.

[010] Se os resultados da pesquisa são insatisfatórios, uma mistura produzida não é liberada. A mistura não é processada ou não é posta à venda. No entanto,

com estes testes de qualidade ocorre o problema de que não é possível obter na prática uma mistura 100% homogênea. Por esse motivo, nenhuma mistura (bode ser suficiente para as exigências de qualidade. Mas se o teste de qualidade foi realizado com um recorte o qual não atendeu às exigências unicamente devido a uma oscilação, então toda a mistura é descartada, embora, no todo, a qualidade necessária tivesse sido alcançada. Os testes de qualidade comuns apresentam, portanto, a desvantagem de examinar a mistura apenas através de amostras aleatórias.

[011] Esses controles de qualidade conhecidos a partir do estado da técnica não averiguam diretamente a homogeneidade da mistura produzida. Ao invés disso, são averiguadas diversas características físicas das misturas. Conclusões sobre a homogeneidade da mistura são tiradas de resultados assim obtidos. Seria desejável poder determinar a homogeneidade diretamente e não com base em diversos pontos de referência, para assim poder realizar mais rápido e com mais segurança os controles de qualidade.

[012] Além disso, é problemático no estado da técnica o fato de que somente em um momento muito tardio do método de produção, nomeadamente depois do encerramento do método, pode-se concluir se a mistura pode ser posta à venda. Assim, as perdas financeiras envolvidas com o descarte de uma mistura são especialmente altas.

[013] As desvantagens do estado da técnica descrito residem nos custos altos, na despesa com pessoal e na suscetibilidade a interrupções. Por esse motivo, já se tentou freqüentemente realizar continuamente a produção de tais misturas de borracha e, nesse sentido, automatizá-la.

Todavia, não se teve sucesso na obtenção de resultados satisfatórios. Por esse motivo, é aplicado na prática quase que exclusivamente o método anteriormente mencionado para a produção de misturas de borracha, como se pode depreender, por exemplo, da US 2004140583 A1.

[014] Sugere-se até mesmo, de acordo com a US 2004140583 A1, produzir continuamente misturas de borracha mediante uma extrusora de rosca dupla, à qual a borracha é com auxílio de uma bomba de roda dentada. Mas também essa sugestão não pode fazer nada para mudar o fato de que até hoje misturas de borracha são produzidas quase que exclusivamente descontinuamente.

[015] A partir da DE-OS 37 29 237 surge um método com o qual a borracha é processada continuamente em uma extrusora de rosca dupla com materiais de enchimento, óleos, adjuvantes e agentes reticuladores, como mistura de borracha. Depreende-se da US 5262111 A, contudo, que esse método falhou pela necessidade de se homogeneizar muito demoradamente. Sugere-se até mesmo, de acordo com a US 5262111 A, resolver esses problemas através de uma adição de dupla fase de parcelas de fuligem e produzir essa mistura com uma extrusora de rosca dupla. Embora essa indicação já seja conhecida há mais de 15 anos, esse método se demonstrou insuficiente na prática.

[016] O impresso EP 0 490 056 A1 confirma, no ano de 1991, que misturas de borracha são quase que exclusivamente produzidas em misturadores internos e, portanto, descontinuamente, uma vez que os muitos e muito especiais problemas ligados à produção de uma mistura de borracha não puderam ser resolvidos. A EP 0 490 056 A1 até

mesmo sugere resfriar uma extrusora de rosca dupla na que se está fazendo a mistura, para assim evitar, depois da adição de agentes reticuladores, uma vulcanização ou reticulação da mistura. Não é possível, aliás, resfriar suficientemente o espaço interno de uma extrusora de rosca dupla, uma vez que só é possível um resfriamento a partir do lado de fora. Assim, também essa sugestão não pode fazer nada contra o fato de que, na prática, a produção permaneceu descontínua.

[017] Há inúmeras outras sugestões e tentativas de produzir continuamente misturas de borracha. Os fabricantes de tais misturas de borracha vêm-se, ainda assim, inalteradamente forçados a produzir descontinuamente, segundo o modo anteriormente descrito.

[018] A tarefa da presente invenção é a de criar um método praticável, que seja mais eficiente do que o conhecido método descontínuo.

[019] Está na base da presente invenção o conhecimento de que as tentativas, conhecidas a partir do estado da técnica, de realizar continuamente o método descontínuo anteriormente mencionado falharam, sobretudo, no problema de que os agentes reticuladores precisam ser rapidamente misturados homogeneamente com a mistura base, também chamada de mistura base de borracha, sem que ocorra, por conta de temperaturas demasiadamente elevadas ($T > 120^{\circ}\text{C}$, preferencialmente, 100°C) do agregado de mistura consistindo de mistura base e agentes reticuladores, uma reticulação precoce. De acordo com a invenção, a ênfase foi posta em misturar a mistura base com os agentes reticuladores de maneira seguramente homogênea e continuada e minimizar a duração da misturação.

[020] É objeto da presente invenção, portanto, um novo método para a produção de uma mistura de borracha reticulável, com o qual são misturados agentes reticuladores para reticular uns com os outros e com que são misturados, adicionalmente, os agentes de retificação misturados uns com os outros com uma mistura base que contém borracha.

[021] Uma primeira medida para atingir o objetivo visado consiste em somente misturar os agentes reticuladores uns com os outros antes de estes serem misturados com a mistura base. Agentes reticuladores podem ser misturados sem problemas uns com os outros a baixas temperaturas ($T < 100^{\circ}\text{C}$), de modo a não ocorrer qualquer reação dos agentes reticuladores durante a misturação. Por esse motivo, pode ser produzida sem problemas uma mistura muito homogênea dos agentes reticuladores. Além disso, a misturação da mistura base com os agentes reticuladores é acelerada por meio dessa medida, uma vez que os agentes reticuladores já foram misturados homogeneamente uns com os outros. Uma vez que os agentes reticuladores já foram misturados homogeneamente uns com os outros, assegura-se melhor, além disso, por esse meio, uma distribuição homogênea dos agentes reticuladores. No todo, pode-se assim minimizar o risco de que, na prática, a produção contínua visada falhe na misturação da mistura base com os agentes reticuladores.

[022] Misturas de borracha reticuláveis, no sentido da invenção, compreendem polímeros e suas misturas, as quais, após a reticulação, apresentam características elásticas, como a borracha natural (NR), borracha de isopreno (IR), borracha de estireno butadieno (SBR, borracha de butadieno (BR), borracha de isopreno isobutileno (IIR),

borracha de policloropreno (CR), borracha de acrilonitrila butadieno (NBR), borracha de acrilonitrila butadieno hidrogenada (HNBR), borracha de acrilonitrila butadieno carboxilada (XNBR), borracha de acrilonitrila butadieno hidrogenada carboxilada (HXNBR), borracha de etileno propileno dieno (EPDM), borracha de etileno propileno (EPM), borracha de flúor (FKM), borracha de flúor perfluorada (FFKM), borracha de acrilato etileno (AEM), borracha de acrilato (ACM), polietileno clorado, polietileno clorosulfonado, borracha de etileno vinil acetato (EVA), borracha de silicone, borracha de flúor silicone, borracha de etileno epicloridrina (ECO), borracha de epicloridrina (CO), borracha de poliuretano (PU).

[023] Em outra modalidade do método de acordo com a invenção, os agentes reticuladores misturados uns com os outros recebem óxido de zinco, ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (CBS) e/ou dissulfeto de mercapto-benzotiazol (MBTS).

[024] Misturas de agentes reticuladores de acordo com a invenção compreendem, fundamentalmente, agentes reticuladores como enxofre, peróxidos, óxidos metálicos, ácidos graxos, aceleradores, como ditiocarbamato, como dimetilditiocarbamato de zinco, como PERKACIT ZDMC da empresa Flexsys, dietilditiocarbamato de zinco, como PERKACIT ZDEC da empresa Flexsys, dibutilditiocarbamato, «como PERKACIT dibutilditiocarbamato de zinco ZDBC da empresa Flexsys etc, tiurans como dissulfeto de tetrametil tiuram (TMTD), monossulfeto de tetrametil tiuram (TMTM), dissulfeto de tetraetil tiuram (TETD), sulfetos de bis(pentametileno) tiuram (DPTT) etc., tiouréias como, por exemplo,

etilenotiouréia (ETU), N,N,N',N'-tetrametiltiouréia (TMTU), dietiltiouréia (DETU), dibutiltiouréia (DBTU) etc.), aceleradores de mercapto como, por exemplo, 2-mercapto-benzotiazol (MBT), dissulfeto de mercapto-benzotiazol (MBTS), mercapto-benzotiazol de zinco (ZMBT), sulfenamidas (N'-ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (CBS), N-terc-butil-2-benzotiazol-sulfenamida (TBBS), 2- morfolino-benzotiazol-sulfenamida (MBS) etc), aceleradores de tiofosfato e ditiofosfato como zinco-O, ditiofosfato de O-di-n-butil (ZBDP), ditiofosfato de zinco-O-butil-O-hexil, zinco-O, ditiofosfato de O-diisocetil, como, por exemplo, os tipos de Rhenogran® ZDT, ZAT, ZBOP da empresa Rhein Chemie Rheinau GmbH, etc. (ZOPD), ditiofosfato de dodecilamonio-diisocetil (AOPD), bem como guadininas (difenilguanidina (DPG), N,N-di-orto-tolil-guanidina (DOTG) etc.) e/ou , antioxidantes descolorantes e não descolorantes, como parafenildiaminas (isopropil-fenil-parafenilenodiamina (IPPD), parafenilenodiamina (6PPD), N,N-ditolil-p- fenilenodiamina (DTPD) etc., amina (trimetil-1,2-dihidroquinolina (TMQ), (fenil)amina-1,4- naftalendiona (PAN), bis (4-octilfenil)amina (ODPA), difenilamina estirelinizada (SDPA) etc., mono bisfenóis, como, por exemplo, 2,2'-metileno-bis-(4-metil-6-tert.butifenol (BPH), 2,2'- isobutilideno-bis-(4,6-dimetil-fenol) (NKF), 2,2'-diciclo-pentadienil-bis-(4-metil-6-tert.-butil- fenol) (SKF), 2,2'-metileno-bis-(4-metil-6-ciclohexil-fenol (ZKF), 2,6-Di-tert.-butil-p-cresol (BHT), fenol substituído (DS), fenol estirelinizado (SPH), mercaptobenzimidazolas, como, por exemplo, 2-mercaptobenzimidazola (MBI), 2-mercaptometilbenzimidazola (MMBI), Zico- 4- e -5-metil-2-mercapto-benzimidazola (ZMMBI),

etc., olefinas, plastificantes parafínicos e/ou aromáticos. A composição é determinada em relação ao produto final desejado.

[025] Componentes típicos de uma mistura de acordo com a invenção consistindo de agentes reticuladores são óxido de zinco, enxofre, CBS (ciclohexil-benzotiazil-sulfenamida), bem como MBTS (dissulfeto de metilbenzotiazil), bem como EPDM, EVA, plastificantes, etc. como ligantes de borracha. O ponto de fusão do enxofre é aproximadamente 115°C, o ponto de fusão de CBS de aproximadamente 140°C e o ponto de fusão de MBTS de aproximadamente 180°C.

[026] Em uma modalidade preferencial do método de acordo com a invenção, são aplicadas misturas de agentes reticuladores, nas quais os agentes reticuladores misturados uns com os outros fundem a temperaturas abaixo de 100°C, em que durante a mistura com a mistura base são geradas temperaturas que ficam acima dessa temperatura de fundição e abaixo de 150°C, preferencialmente abaixo de 100°C.

[027] Constatou-se que por conta da mistura, os componentes enxofre, CBS e MBTS podem fundir já a cerca de 90°C. Chega-se em geral através da mistura a uma redução do ponto de fusão, que é regularmente menor do que 120°C, preferencialmente 100°C. Em uma modalidade preferencial do método, a mistura bruta é misturada com os agentes reticuladores de maneira que resulte uma temperatura que fique acima da temperatura de fusão e abaixo da temperatura a partir da qual a mistura, por causa da mistura e das temperaturas então resultantes, ameaça reticular. Temperaturas adequadas ficam regularmente entre 90 e 120°C, preferencialmente entre 90 e 100°C. Se os agentes

reticuladores fundem durante a misturação com a mistura base, pode-se assim atingir melhor o objetivo de distribuir os agentes reticuladores rápida e homogeneamente na mistura base, para assim poder realizar automaticamente pelo menos a misturação da mistura base com os agentes reticuladores. Se a misturação é feita com suficiente rapidez, temperaturas acima de 50°C não representam problemas.

[028] Em uma modalidade preferencial do método de acordo com a invenção, a mistura base é resfriada antes de ser misturada com os agentes reticuladores e, em especial, a menos de 120°C, preferencialmente menos que 100°C, especialmente preferencialmente menos que 50°C.

[029] Em uma modalidade da invenção, os agentes reticuladores são envolvidos antes da misturação com a mistura base com polímeros. Polímeros especialmente apropriados são aqueles que apresentam uma tensão interfacial comparável e/ou uma polaridade comparável com a da mistura da base. Ao se atingir uma equiparação das tensões interfaciais e/ou polaridades, consegue-se misturar um com o outro de modo mais confiável e, assim, mais homogeneamente e mais rapidamente o agregado de mistura consistindo de mistura base e agentes reticuladores.

[030] Em uma modalidade preferencial do método de acordo com a invenção, os agentes reticuladores para a reticulação são envolvidos com uma mistura de polímeros e os agentes reticuladores envolvidos com polímeros são misturados com uma mistura base que contém borracha.

[031] Os polímeros são vantajosamente selecionados de maneira que os pontos de fusão, cristalinidade e/ou estruturas de superfície dos polímeros e

da se mistura base se pareçam, para assim melhorar a misturação, para obter, portanto, rapidamente um resultado de misturação homogêneo. São apropriados como polímeros especialmente borracha natural (NR), borracha de isopreno (IR), borracha de estireno butadieno (SBR, borracha de butadieno (BR), borracha de isopreno isobutileno (IIR), borracha de policloropreno (CR), borracha de acrilonitrila butadieno (NBR), borracha de acrilonitrila butadieno hidrogenada (HNBR), borracha de acrilonitrila butadieno carboxilada (XNBR), borracha de acrilonitrila butadieno hidrogenada carboxilada (HXNBR), borracha de etileno propileno dieno (EPDM), borracha de etileno propileno (EPM), borracha de flúor (FKM), borracha de flúor perfluorada (FFKM), borracha de acrilato etileno (AEM), borracha de acrilato (ACM), polietileno clorado, polietileno clorosulfonado, borracha de etileno vinil acetato (EVA), borracha de silicone, borracha de flúor silicone, borracha de etileno epicloridrina (ECO), borracha de epicloridrina (CO), borracha de poliuretano (PU).

[032] Em uma modalidade da invenção são misturados a princípio dos agentes reticuladores. Os agentes reticuladores misturados uns com os outros são então misturados com um ou mais ligantes poliméricos em um agregado de mistura (como, por exemplo, amassador, cilindro, extrusora etc.). A temperatura é então controlada de maneira que não ocorra qualquer reticulação do polímero correspondentemente aplicado.

[033] Em uma modalidade preferencial do método de acordo com a invenção, a mistura base é produzida descontinuamente.

[034] Em uma modalidade da invenção, os agentes reticuladores são incorporados com alta pressão à mistura base, que é, em especial, provida comparativamente sem pressão. Uma alta pressão no sentido da presente invenção é de especialmente diversos 10 bar, preferencialmente pelo menos 50 bar, especialmente preferencialmente 100 bar. Com isso se consegue que apenas com base na alta pressão de alimentação os agentes reticuladores sejam imediatamente distribuídos na mistura bruta através de turbulência, o que contribui para que seja produzida rapidamente uma mistura homogênea.

[035] Em uma modalidade preferencial da invenção, os agentes reticuladores são bombeados, para a reticulação de uma mistura, com uma pressão alta de preferencialmente pelo menos 50 bar, em uma mistura base que contém borracha, e a mistura base é adicionalmente mistura com os agentes reticuladores em um dispositivo de mistura.

[036] A mistura base é preferencialmente transportada em uma extrusora com preferencialmente apenas um eixo, enquanto os agentes reticuladores são bombeados com alta pressão na mistura base. Através da grande diferença de pressão surge uma turbulência. Uma mistura adicional com auxílio de uma extrusora pode ser encurtada de acordo com isso.

[037] Em uma modalidade da invenção, os agentes reticuladores são bombeados com uma bomba de roda dentada na mistura base. A pressão alta desejada pode, por um lado, ser gerada com auxílio de uma bomba de roda dentada e, por outro, ser alimentada apropriadamente dosada.

[038] Em outra modalidade da invenção, os

agentes reticuladores misturados uns com os outros são preenchidos em um recipiente, o recipiente é fechado, o recipiente fechado é ligado com um dispositivo para a mistura da mistura base com os agentes reticuladores e aberto, os agentes reticuladores dos recipientes são alimentados na mistura base e os agentes reticuladores alimentados são misturados com a mistura base.

[039] Em uma modalidade da invenção, os agentes reticuladores se encontram em um recipiente a princípio fechado, que é ligado a um dispositivo de dosagem e alimentação e que é então apropriadamente aberto, para transportar os agentes reticuladores na direção da mistura base. Quando os agentes reticuladores já estão misturados, é possível conservar sem problemas essa mistura em um recipiente e então conduzi-la, com auxílio de dispositivo de dosagem e alimentação, como, por exemplo, uma bomba de roda dentada, dosadamente à mistura base. Através dessa modalidade são evitadas contaminações da mistura. Também o meio-ambiente é protegido ante uma contaminação pelos agentes reticuladores. Uma vez que a mistura e o adicional empacotamento dos agentes reticuladores, ao lado de realização de controles de qualidade, pode ser realizados industrialmente, os erros anteriormente mencionados, que podem aparecer com a pesagem manual dos componentes em particular, são evitados ou pelo menos minimizados.

[040] Para garantir uma mistura contínua da mistura bruta com os agentes reticuladores, o recipiente é provido de um detector, com o qual é informado o estado de enchimento ou o grau de esvaziamento. Essa informação pode ser utilizada para preparar no tempo certo a troca do

recipiente, para assim garantir a misturação continuada da mistura base com os agentes reticuladores.

[041] Por isso é preferencial que o estado de enchimento do recipiente será controlado com um detector durante a alimentação.

[042] Em uma modalidade da invenção, o mencionado detector é provido de agentes que impendem, em dependência de um sinal do detector, um esvaziamento continuado do recipiente. Pode-se assim evitar que ocorram erros de dosagem por conta de quantidades restantes muito baixas.

[043] Em uma modalidade da invenção, os recipientes são providos de agentes de armazenamento eletrônicos, como um chip RFID (Radio Frequency Identification), com os quais informações sobre o conteúdo do recipiente podem ser armazenadas eletronicamente e lidas. Erros de produção podem ser adicionalmente evitados, ao serem providos, por exemplo, dispositivos de leitura e controle que, durante a alimentação dos agentes reticuladores, lêem e controlam as informações. Assim se pode, por exemplo, controlar se uma data de validade foi ultrapassada ou se no recipiente se encontra o conteúdo desejado. Erros de produção podem assim ser evitados. Se são lidas informações que indicam que podem ocorrer com risco elevado erros de produção, em uma modalidade da invenção é impedida automaticamente a alimentação de agentes reticuladores.

[044] Um chip RFID tem a vantagem de ser operado sem alimentação de energia e poder ser lido sem fio. Podem, porém, ser aplicados outros elementos de armazenamento, como, por exemplo, elementos de armazenamento

Flash, que podem ser lidos via cabo. O recipiente é então provido, por exemplo, com uma tomada, à qual deve ser conectado um cabo para assim possibilitar a leitura de informações.

[045] O elemento de armazenamento pode também conter informações sobre o correspondente estado de enchimento do recipiente, que podem ser obtidas através do mencionado detector, por exemplo. Assim se pode evitar, em uma troca múltipla, que seja selecionado por engano o recipiente muito fortemente esvaziado.

[046] De acordo com o método de acordo com a invenção é possível e também preferencial que o recipiente seja fechado em dependência do sinal do detector.

[047] Além disso, no método de acordo com a invenção é possível e também preferencial que o recipiente contenha também agentes para o armazenamento eletrônico de dados, que sejam assim armazenadas eletronicamente informações sobre o conteúdo do recipiente e que os dados sejam lidos e controlados antes da alimentação dos agentes reticuladores na mistura base.

[048] Em uma modalidade do método é aplicada sempre a mesma mistura base. Uma troca de produto só é causada por uma alteração dos agentes reticuladores. Trocas de produto podem agora, sobretudo, ser realizadas muito rápida e confiavelmente, quando as misturas ou agentes reticuladores se encontram envoltos em recipientes. Somente através de troca de recipiente pode ser realizada uma troca de produto. Esvaziamento e purificação anterior dos recipientes não são requeridos.

[049] Nos casos em que é realizado no método de

acordo com a invenção uma troca de produto, isso é simplesmente possível através do fato de que para isso apenas o recipiente com os agentes reticuladores é trocado e assim um outro produto é produzido.

[050] No método de acordo com a invenção, os agentes reticuladores podem ser misturados continuamente com a mistura base, o que representa uma modalidade preferencial.

[051] Também é possível que no método de acordo com a invenção que os agentes reticuladores sejam providos com substâncias marcadoras, cuja distribuição durante a realização do método é continuamente averiguada.

[052] Neste caso, a parcela de substâncias marcadoras é de preferencialmente menos do que 50% do peso, preferencialmente menos 5% do peso e especialmente preferencialmente menos do que 1 % do peso, em relação aos agentes reticuladores misturados uns com os outros.

[053] Objeto da presente invenção é, além disso, um recipiente para a realização do método de acordo com a invenção. Em uma modalidade preferencial da invenção, o recipiente para a realização do método de acordo com a invenção contém agentes reticuladores misturados uns com os outros para a reticulação de uma mistura compreendendo borracha, e é fechado.

[054] Os agentes reticuladores misturados uns com os outros têm então preferencialmente o significado descrito no método de acordo com a invenção. Isso significa que esses possam ser, por exemplo, uma mistura de enxofre, óxido de zinco, CBS e/ou MBTS ou que, todavia, possam também ser envoltos com pelo menos um polímero.

[055] Volumes de recipiente típicos são

selecionados de maneira que misturas com um peso de especialmente 100 kg até várias toneladas possam ser adicionadas. O volume é, portanto, de entre 100 L até vários 1000 L, ou até mais de 10000 litros.

[056] Em uma especial modalidade, o conteúdo do recipiente de acordo com a invenção é de menos de 100 kg.

[057] Os recipientes consistem tipicamente de um metal, especialmente alumínio ou aço.

[058] Um recipiente é preferencialmente constituído de maneira que compreenda uma tampa que pode ser trancada, através da qual o recipiente pode ser preenchido. A tampa é preferencialmente de tamanho tal que uma pessoa possa entrar no recipiente, para, por exemplo, efetuar trabalhos de purificação.

[059] Em uma modalidade preferencial da invenção, o recipiente é provido preferencialmente com um detector, com o qual a quantidade do conteúdo no recipiente possa ser informada.

[060] Além disso, é preferencial que o recipiente de acordo com a invenção seja provido de agentes para o trancamento automático do recipiente em dependência do sinal do detector.

[061] Também é preferencial que ele seja provido de um chip RFID, no qual são armazenadas informações sobre o conteúdo do recipiente.

[062] Além disso, é preferencial que as substâncias marcadoras que se encontram no recipiente de acordo com a invenção, especialmente as que podem refletir luz, que podem ser estimuladas com luz UV, com as quais são realizados ensaios de relaxamento NMR, que são magnéticas,

que, em comparação com os agentes reticuladores, podem absorver luz muito mais fortemente, que, em comparação com a mistura base, apresentam uma espessura altamente desviante e/ou que apresentam claramente outra condutibilidade elétrica em comparação com os agentes reticuladores.

[063] Com auxílio do recipiente podem ser correspondidas exigências por segurança que são parcialmente prescritas por lei. Assim, por exemplo, os agentes reticuladores são protegidos mais confiavelmente de incêndios.

[064] Em uma modalidade da invenção, a mistura consistindo dos agentes reticuladores é adicionalmente misturada com substâncias marcadoras, como, por exemplo, substâncias para o provimento de uma condutibilidade elétrica, substâncias reflexivas, substâncias magnéticas, substâncias que podem ser estimuladas com luz UV, com as quais são realizados ensaios de relaxamento NMR, que são magnéticas, que, em comparação com os agentes reticuladores, podem absorver luz muito mais fortemente, que, em comparação com a mistura base, apresentam uma densidade altamente desviante etc. Para a realização de testes de qualidade e conteúdo, as substâncias alimentadas são detectadas. Assim, em uma modalidade da invenção é averiguada a distribuição das substâncias marcadoras, com ajuda, por exemplo, de bobinas magnéticas a distribuição de partículas magnéticas ou, porém, com ajuda de reflexos de luz a distribuição de partículas reflexivas ou, com ajuda de medições de ultra-som, a distribuição de partículas com alta densidade. Assim se pode controlar se as substâncias marcadoras são distribuídas equitativamente nas respectivas misturas. Dessa maneira, pode

ser realizado online um controle da homogeneidade de uma mistura e até mesmo completamente, continuamente e não apenas de acordo com uma amostra aleatória.

[065] São especialmente providas substâncias marcadoras que podem refletir luz, que podem ser estimuladas com luz UV, com as quais são realizados ensaios de relaxamento NMR, que são magnéticas, que, em comparação com os agentes reticuladores, podem absorver luz muito mais fortemente, que, em comparação com a mistura base, apresentam uma espessura altamente desviante e/ou que apresentam claramente outra condutibilidade elétrica em comparação com os agentes reticuladores. Os desvios em relação aos agentes reticuladores são elevados quando esses são tão grandes que, por conta dessas diferenças, a distribuição das substâncias marcadoras na mistura pode ser continuamente controlada.

[066] A parcela das substâncias marcadoras em relação aos agentes reticuladores é muito pequena, uma vez que elas só têm a função de ter sua distribuição verificada e o produto final não deve ser prejudicado por essas substâncias marcadoras. Por isso, a parcela no recipiente, em uma modalidade, é de menos de 50% do peso do conteúdo de um recipiente, preferencialmente menos do que 5% do peso, especialmente preferencialmente menos do que 1% do peso, e muito especialmente preferencialmente menos do 0,5% do peso.

[067] A mistura base, em uma modalidade da invenção, é primeiramente resfriada e, em especial, a menos de 50°C, preferencialmente menos de 30°C, antes desta ser misturada com os agentes reticuladores. Isso aumenta a energia de mistura, que durante a mistura dos agentes reticuladores com a mistura base pode ser alimentada. Assim

se pode melhor misturar rápido e ser produzida uma mistura homogênea.

[068] A mistura base pode até mesmo ser produzida de acordo com a maneira conhecida a partir do estado da técnica. Constatou-se, porém, que um resultado qualitativamente sem impedimentos pode ser obtido especialmente quando a mistura base é produzida descontinuamente, como sempre foi. Mas então não é uma desvantagem considerável se a mistura base precisa primeiramente ser resfriada.

[069] A parcela de agentes reticuladores na mistura é, regularmente, de menos do que 20% do peso.

[070] Objeto da presente invenção é, além disso, a aplicação dos recipientes de acordo com a invenção para o transporte protegido e armazenamento, para a adaptação ao agregado de mistura, para a simples troca dos agentes reticuladores e/ou para a simples dosagem da mistura de reticulação.

[071] O descrito método de misturação pode ser aplicado para a produção de diversos artigos técnicos de borracha, em especial, para aplicativos de extrusão, como perfis, mangueiras etc. Ao lado disso, esse método de misturação contínua é muito significativo para misturas em alta escala, como, por exemplo, misturas de superfície de rolamento de pneus.

[072] Os exemplos a seguir servem ao detalhamento da invenção, sem que tenham, porém, efeito limitador.

Exemplos:

[073] Phr corresponde aqui a "por cem partes de

borracha”.

Exemplo 1:

[074] Uma mistura base composta por 100 phr de borracha natural (Standard Malaysian Rubber SMR 10) e 55 phr de fuligem N550, 5 phr de um plastificante (óleo mineral Vivatec 500) e 1 phr de ácido esteárico foi extrusada continuamente em uma extrusora de um só eixo com bomba de engrenagens. A temperatura da mistura no cabeçote da extrusora era de aproximadamente 100°C. O rendimento foi de 44 kg/h. À mistura base foi adicionada, por meio de um dispositivo de dosagem constituído por uma bomba de engrenagens e uma rosca alimentadora, uma mistura reticuladora composta por 43% de óxido de zinco ZnO, 18,5% do acelerador CBS, 18,5% de enxofre S e por um material aglutinante (19%) de EPDM com uma substância marcadora (fibra de algodão), bem como uma substância marcadora fluorescente em UV (1% de fibra de algodão). A pressão do dispositivo de dosagem foi de aproximadamente 80 bar, a quantidade alimentada de aproximadamente 2 kg/h. A dosagem contínua corresponde, assim, a uma adição de 8,125 phr da mistura reticuladora à mistura base. Após uma fase inicial de aproximadamente 15 min, foram obtidas, em intervalos de 2 min, tiras de extrusão de aproximadamente 1 m de comprimento como amostras. Desta tiras de extrusão foram retiradas 5 amostras para a determinação das curvas de vulcanização a 150°C (por meio de RPA 2000, frequência 1 Hz, 1% de amplitude de tensão) em locais diferentes. Além disso, foi retirado mais material das tiras de extrusão após 2 min, para produzir placas de 2 mm para os ensaios de tensão de acordo com DIN 53 504 (vulcanização das placas a 160°C por 10 min. em uma

prensa de vulcanização).

[075] Para a avaliação da homogeneidade, foi tomada a diferença entre o máximo torque complexo S^*_{max} e o mínimo torque complexo S^*_{min} (por meio de RPA 2000, frequência 1 Hz, 1% de amplitude de tensão) das curvas de vulcanização da Tabela 1. O desvio padrão dos valores $S^*_{max} - S^*_{min}$ das curvas de vulcanização é, para todas as cinco amostras das respectivas tiras de extrusão, após x min da tomada de amostras, muito pequeno (<1%). Da mesma forma, o desvio padrão das curvas de vulcanização das amostras de diferentes tiras de extrusão é pequeno (<1%). O valor médio de todas as amostras é de 2,18 Nm com um desvio padrão de 0,61%. Assim, estes valores medidos comprovam a excelente distribuição dos produtos químicos reticuladores na mistura de borracha.

[076] Os valores (valores de tensão, resistência à tração, alongamento de ruptura) dos 10 ensaios de tração para a amostra 2 (tomada de amostra após 2 minutos) estão representados na Tabela 2. O desvio padrão dos valores de 10 ensaios de tração de uma tira de extrusão é baixo (<5%).

[077] Para fins de comparação, foram incorporados, com um método de mistura convencional descontínuo, os produtos químicos reticuladores ligados por polímeros (8,125 phr) com um cilindro de laboratório na mistura base NR (161 phr). Desta forma foi produzida uma mistura muito homogênea (tempo de incorporação > 5 min) e uma mistura mais heterogênea (tempo de incorporação de aproximadamente 1 min). Destas misturas foram produzidas, como descrito acima, placas de 2 mm e realizados,

respectivamente, 10 ensaios de tração. Os valores médios destas medições (valores de tensão, resistência à tração, alongamento de ruptura) dos ensaios de tração destas misturas estão igualmente representados na Tabela 2. Aqui mostra-se que a mistura com o tempo de incorporação menor possui um alto desvio padrão ($\gg 10\%$) dos valores de tensão, resistência à tração e alongamento de ruptura, enquanto que o desvio padrão das curvas de alongamento de tração com um elevado tempo de incorporação é pequeno ($< 5\%$).

[078] Isto mostra que com o novo método de mistura para agentes reticuladores podem ser produzidas misturas com uma distribuição homogênea dos produtos químicos reticuladores. A homogeneidade das misturas de borracha reticuláveis implica em um desvio padrão muito pequeno ($< 1\%$) dos valores de medição ($S^*_{\max} - S^*_{\min}$) das curvas de vulcanização. Esta homogeneidade se mostra igualmente no pequeno desvio padrão dos valores dos ensaios de tração ($< 5\%$), a qual é comparável à homogeneidade da mistura produzida com métodos de cilindros descontínuos padrão usuais (longo tempo de incorporação).

[079] A substância marcadora fluorescente na luz UV (fibra de algodão) pode ser detectada com o microscópio de luz na luz UV. São reconhecíveis fibras $\ll 500 \mu\text{m}$, o que demonstra a distribuição homogênea nas amostras.

Tabela 1

Nº da amostra	Tomada de amostra após x					
	0	2	4	6	8	10
S*_{max} - S*_{min} Como valor médio de 5 amostras	2,21	2,23	2,11	2,13	2,17	2,25

	Tomada de amostra após x					
Desvio padrão	0,79%	0,30%	0,72%	0,78%	0,56%	0,52%

Tabela 2

N° da amostra	Valor de tensão	Desvio padrão Valor de tensão	Resistência à tração	Desvio padrão Resistência à tração	Alongamento de ruptura	Desvio padrão Alongamento de ruptura
	[MPa]		[MPa]		[%]	
De acordo com a invenção Amostra 2	1,31	4,67%	24,91	2,82%	496	2,58%
Comparação Cilindro de Laboratório 5 min	1,37	3,96%	24,05	2,65%	481	2,76%
Comparação Cilindro de Laboratório 1 min	1,31	19,62%	12,88	44,14%	325	38,55%

[080] Os valores de medição são, aqui, os valores médios de 10 medições individuais.

Exemplo 2:

[081] A mistura base composta por 100 phr de borracha natural (Standard Malaysian Rubber SMR 10) e 55 phr de fuligem N550, 5 phr de um plastificante (óleo mineral Vivatec 500) e 1 phr de ácido esteárico foi, de acordo com o Exemplo 1, extrusada em uma extrusora de um só eixo. À esta mistura foram adicionados, em um primeiro ensaio, produtos químicos em pó compostos por 48% de óxido de zinco ZnO, 20,5% de dissulfeto de mercapto-benzotiazol (MBTS), 1% de ditiofosfato de zinco (do tipo Rhenocure ® ZBOP/S da empresa

Rhein Chemie Rheinau GmbH) e 20,5% de enxofre S, sem pressão e por meio de um dosador de pós (Ensaio A, ensaio comparativo). Em um segundo Ensaio B (de acordo com a invenção), foi produzido um lote de produto químico ligado por polímero, composto por um ligante de EPDM polímero 20%, 5% de um marcador luminescente (dialumínio-x-disprósio-y-európio-(1-x-y)-estrôncio-tetróxido) e 48% de óxido de zinco ZnO, 20,5% de dissulfeto de mercapto-benzotiazol (MBTS), 11% de um ditiofosfato de zinco (do tipo Rhenocure ® ZBOP/S da empresa Rhein Chemie Rheinau GmbH) e 20,5% de enxofre S. Aqui trata-se de uma mistura reticuladora pré-misturada de acordo com a invenção (lote de produto químico). Esta é, na seqüência, dosada à mistura de borracha a uma pressão de aproximadamente 100 bar. O lote de produto químico foi produzido em um misturador interno (volume de câmara de 1,5 I) por meio de métodos de mistura padrão (70% de grau de enchimento, 50 rpm, 50°C, duração de mistura de 5 min). A temperatura da mistura após a saída do misturador de um só eixo foi, em ambos os casos, de aproximadamente 100°C.

[082] Ambas as tiras de extrusão obtidas dos Ensaio A e B foram comparadas opticamente entre si. Mostrou-se que na tira de extrusão do Ensaio A (ensaio comparativo, dosagem sem pressão da mistura de pós) uma grande parte dos produtos químicos reticuladores foi uniformemente distribuída, mas não suficientemente dispersa. Apresentou-se uma quantidade não aceitável de pontos brarço-amarelados, enquanto que, na tira do Ensaio B pelo método de acordo com a invenção com o lote de produto químico pré-dispersado, tais pontos não foram encontrados.

[083] Para a determinação adicional da

homogeneidade da mistura, foram tomadas dez amostras diferentes, após aproximadamente 10 min após o início do ensaio, para o Ensaio A e o Ensaio B (e medidas em um reômetro da empresa a-Technologies a 160°C). Para ambos os ensaios foi constatado um desvio padrão pequeno dos valores $S^*_{max}-S^*_{min}$ de <1%, o que significa uma mistura homogênea. No Ensaio A, entretanto, o platô de vulcanização S^*_{max} está em 1,3Nm, visivelmente menor do que no Ensaio B com $S^*_{max} = 1,5$ Nm.

[084] Os produtos químicos em pó do Ensaio A apesar de homogêneos não estão suficientemente dispersos, de modo que a densidade de reticulação é reduzida, ao contrário do lote de produto químico pré-disperso ligado por polímero de acordo com a invenção.

[085] A diferença também se mostra nas curvas de alongamento de tração dos vulcanizados (vulcanização a 160°C na prensa de vulcanização por 10 min). Os valores de tensão, por exemplo, a 100% de alongamento, são, no caso dos vulcanizados de NR do Ensaio A, significativamente menores do que os dos vulcanizados de NR do Ensaio B. Além disso, apesar dos valores de tensão maiores dos vulcanizados de NR do Ensaio B, são também obtidos valores maiores para o alongamento de ruptura e a resistência à tração. No Ensaio A, a resistência à tração média está em, aproximadamente, 15 MPa e o alongamento de ruptura médio em, aproximadamente, 400%, enquanto que a resistência à tração média dos vulcanizados do Ensaio B está em 22MPa e o alongamento de ruptura médio em 490%. Além disso, o desvio padrão dos valores do Ensaio B é visivelmente menor do que o do Ensaio A.

[086] A substância marcadora luminescente

(dialumínio-x-disprósio-y-európio-(1-x-y)-estrôncio-etróxido) pode ser detectada na luz UV com o microscópio de luz. São reconhecíveis partículas <100pm, o que demonstra a distribuição homogênea nas amostras.

REIVINDICAÇÕES

1. MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE UMA MISTURA DE BORRACHA RETICULÁVEL, caracterizado pelos agentes reticuladores para a reticulação serem misturados entre si, de modo a ocorrer uma diminuição da temperatura de fusão para menos de 120°C, e, subsequentemente, os agentes reticuladores misturados entre si serem misturados com uma mistura base produzida descontinuamente que contém borracha, sendo originadas temperaturas que estão acima desta temperatura de fusão e abaixo de 150°C durante a mistura com a mistura base.

2. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por serem originadas temperaturas que estão acima desta temperatura de fusão e abaixo de 120°C durante a mistura com a mistura base.

3. MÉTODO, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelos agentes reticuladores para a reticulação de uma mistura serem envolvidos por polímeros e os agentes reticuladores envolvidos por polímeros serem misturados com uma mistura base que contém borracha.

4. MÉTODO, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelos agentes reticuladores para a reticulação de uma mistura serem bombeados com alta pressão de pelo menos 50 bar, para uma mistura base que contém borracha e a mistura base ser, subsequentemente, misturada com os agentes reticuladores em um dispositivo de mistura.

5. MÉTODO, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelos agentes reticuladores misturados entre si serem introduzidos em um

recipiente, o recipiente ser fechado, o recipiente fechado ser ligado a um dispositivo para a mistura da mistura base com os agentes reticuladores e ser aberto, os agentes reticuladores serem adicionados a partir do recipiente à mistura base e os agentes reticuladores adicionados serem misturados com a mistura base.

6. MÉTODO, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelos agentes reticuladores serem misturados continuamente com a mistura base.

7. MÉTODO, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo pelos agentes reticuladores misturados entre si conterem enxofre, peróxidos, óxidos metálicos, ácidos graxos e/ou ditiocarbamatos, dissulfeto de tetrametil tiuram (TMTD), monossulfeto de tetrametil tiuram (TMTM), dissulfeto de tetraetil tiuram (TETD), sulfetos de bis(pentametileno) tiuram (DPTT), etilenotiourea (ETU), N,N,N',N'-tetrametiltiourea (TMTU), dietiltiourea (DETU), dibutiltiourea (DBTU), 2-mercapto-benzotiazol (MBT), dissulfeto de mercapto-benzotiazol (MBTS), mercapto-benzotiazol de zinco (ZMBT), N'-ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (CBS), N-terc-butil-2-benzotiazol-sulfenamida (TBBS), 2-morfolino-benzotiazol-sulfenamida (MBS), ditiofosfatos, difenilguanidina (DPG) e/ou N',N-di-orto-tolil-guanidina (DOTG), antioxidantes descolorantes e não descolorantes, parafenildiaminas, isopropil-fenil-parafenilenodiamina (IPPD), parafenilenodiamina (6PPD), N,N-ditoNI-p-fenilenodiamina (DTPD), trimetil-1,2-dihidroquinolina (TMQ), (fenil)amina]-1,4-naftalenodiona

(PAN), bis(4-octilfenil)amina (ODPA), difenilamina estirenizada (SDPA), mono e bisfenóis, mercaptobenzimidazola, 2-mercaptobenzimidazola (MBI), 2-mercaptometilbenzimidazola (MMBI), zinco-4 e zinco-5-metil-mercapto-benzimidazola (ZMMBI), olefinas, plastificantes parafínicos e/ou aromáticos.

8. MÉTODO, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelos agentes reticuladores serem dotados de substâncias marcadoras cuja distribuição durante a execução do método é verificada continuamente.

9. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pela parcela das substâncias marcadoras ser menor do que 50% em peso, relativa aos agentes reticuladores misturados entre si.