



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

(11) BR 112013014707-5 B1



(22) Data do Depósito: 09/12/2011

(45) Data de Concessão: 04/02/2020

(54) Título: COMPOSIÇÃO ELASTOMÉRICA APRESENTANDO UMA DISPERSÃO MUITO BOA DA CARGA NA MATRIZ ELASTOMÉRICA

(51) Int.Cl.: C08K 3/04; C08L 21/00; C08J 3/215; C08J 3/22.

(30) Prioridade Unionista: 17/12/2010 FR 1060689.

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

(72) Inventor(es): DAMIEN THOMASSON.

(86) Pedido PCT: PCT EP2011072290 de 09/12/2011

(87) Publicação PCT: WO 2012/080111 de 21/06/2012

(85) Data do Início da Fase Nacional: 12/06/2013

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO ELASTOMÉRICA APRESENTANDO UMA DISPERSÃO MUITO BOA DA CARGA NA MATRIZ ELASTOMÉRICA A invenção se refere a uma borracha à base de pelo menos um elastômero diênico, uma carga compreendendo pelo menos o negro de fumo e uma carga inorgânica com um teor de carga inorgânica inferior ou igual a 50 partes em peso para cem partes de elastômero, pce, assim como um sistema de reticulação, caracterizada pelo fato de a dispersão da carga na matriz elastomérica, tendo um valor Z superior ou igual a 80; assim como o processo de preparo dessa composição.

“COMPOSIÇÃO ELASTOMÉRICA APRESENTANDO UMA DISPERSÃO MUITO BOA DA CARGA NA MATRIZ ELASTOMÉRICA”

[0001] A invenção se refere a uma composição de borracha à base de pelo menos um elastômero diênico, de uma carga compreendendo pelo menos negro de fumo e de uma carga inorgânica, em particular da sílica, essa composição apresentando uma dispersão muito boa de carga na matriz elastomérica. A invenção se refere mais particularmente ao preparo dessa composição à base de pelo menos uma mistura mestre, compreendendo o elastômero diênico e o negro de fumo, essa mistura mestre apresentando ela própria uma dispersão muito boa do negro de fumo na matriz elastomérica.

[0002] Entende-se por “mistura mestre” (comumente designada por seu nome inglês “masterbatch”): um compósito à base de elastômero, no qual foi introduzida uma carga e eventualmente outros aditivos.

[0003] A presente invenção se refere, em particular, à utilização dessa mistura mestre para a fabricação de composições de borrachas diênicas reforçadas de um corte de carga orgânica e de carga inorgânica, destinadas à fabricação de pneumáticos ou produtos semi-acabados para pneumáticos, em particular de bandas de rodagem desses pneumáticos.

[0004] Para serem obtidas as propriedades de reforço e de histerese ótimas conferidas por uma carga em uma banda de rodagem de pneumático, e assim uma elevada resistência ao desgaste e uma base resistente à rodagem, sabe-se que convém de maneira geral que essa carga seja esteja presente na matriz elastomérica sob uma forma final que seja ao mesmo tempo a mesma finamente dividida possível e repartida da forma a mais homogênea possível. Ora, essas condições só podem ser realizadas à medida que essa carga apresenta uma aptidão muito boa por um lado para se incorporar na matriz, quando da mistura com o elastômero e para se desaglomerar, por outro lado, para se dispersar de forma homogênea nessa matriz.

[0005] A partir das economias de carburante e a necessidade de proteger o meio ambiente são tornadas uma prioridade, se mostrou necessária produzir

pneumáticos, tendo uma resistência à rodagem reduzida, sem penalização de sua resistência ao desgaste.

[0006] Isto foi tornado notadamente possível, graças ao emprego, nas bandas de rodagem desses pneumáticos, novas composições de borracha reforçada pelo menos parcialmente de cargas inorgânicas, em particular de sílicas específicas do tipo altamente dispersíveis, capazes de rivalizar do ponto de vista que reforça com um negro de fumo convencional de grau pneumático, oferecendo a esses composições uma histerese menor, sinônimo de uma resistência muito baixa à rodagem para os pneumáticos que as comportam, assim como uma aderência melhorada sobre solo molhado, nevado ou congelado.

[0007] Todavia, por razões de afinidades recíprocas, essas partículas de carga inorgânica têm uma lastimável tendência, na matriz elastomérica, para se aglomerarem entre elas. Essas interações têm por consequência nefasta limitar a dispersão da carga e, portanto, às propriedades de reforço a um nível sensivelmente inferior àquele seria teoricamente possível atingir, se todas essas ligações (carga inorgânica/elastômero) capazes de serem criadas durante a operação de mistura eram efetivamente obtidas; essas interações tendem, por outro lado, a aumentar a consistência no estado cru das composições emborrachadas e, portanto, para tornar sua utilização (“processability”) mais difícil do que em presença de negro de fumo, e isto mesmo para sílicas ditas altamente dispersíveis.

[0008] Existem diferentes métodos para se obter uma mistura mestre de elastômero diênico e de carga reforçadora. Em particular, um tipo de solução consiste, para melhorar a dispersibilidade da carga na matriz elastomérica, em proceder à mistura do elastômero e da carga em fase “líquida”. Para isto, recorre-se sob a forma de látex que se apresenta sob a forma de partículas de elastômero dispersadas na água, e a uma dispersão aquosa da carga, isto é, uma carga dispersada na água, comumente denominada “slurry”. Determinados processos, em particular, tais como aqueles descritos no documento US 6 048 923, permitem obter uma mistura mestre de elastômero e de carga, apresentando uma dispersão da carga muito boa na matriz elastomérica, muito melhorada em relação à dispersão da

carga na matriz elastomérica capaz de ser obtida, quando da mistura em fase sólida de elastômero e de carga reforçadora. Esse processo consiste notadamente em incorporar um fluxo contínuo de um primeiro fluido constituído por um látex de elastômero na zona de mistura de um reator de coagulação, em incorporar um segundo fluxo contínuo de um segundo fluido constituído por uma dispersão aquosa de carga, sob pressão, na zona de mistura para formar uma mistura com o látex de elastômero, a mistura desses dois fluidos sendo suficientemente energética para permitir coagular quase completamente o látex de elastômero com a carga antes do orifício de saída do reator de coagulação, depois em secar o coágulo obtido.

[0009] Esse processo é particularmente adaptado para realizar um mestre apresentando uma dispersão muito boa, a partir de um látex de borracha natural e de um negro de fumo. Com efeito, a aplicação desse processo é tornada particularmente favorável pela aptidão que possui o látex de borracha natural e o negro de fumo para coagular juntos espontaneamente. Ao contrário, a sílica não coagula espontaneamente com o látex de borracha natural, pois os agregados de sílica são tipicamente hidrófilos na natureza e têm mais afinidade com a água do que com as próprias partículas de elastômero.

[0010] Por outro lado, esse processo apresenta um limite quanto ao teor de negro de fumo presente na mistura mestre, ora a incorporação posterior de negro de fumo sob a forma sólida para permitir um aumento do teor de carga global na matriz elastomérica, não permite conservar as propriedades de dispersão da carga muito boa na matriz elastomérica obtidas anteriormente, e, por conseguinte, não permite conservar as vantagens obtidas pela histerese.

[0011] A requerente descobriu, de forma surpreendente, que contrariamente ao efeito do acréscimo do negro de fumo sob a forma sólida e contrariamente aos conhecimentos do técnico sobre as dificuldades de dispersão e de utilização da sílica em uma matriz elastomérica, a incorporação de sílica em uma mistura mestre de elastômero diênico e negro de fumo possuindo uma dispersão de negro de fumo na matriz de elastômero diênico, notadamente, misturas mestres preparadas segundo o processo pré-citado, permitia obter, após introdução sob a forma sólida

de sílica de novas misturas mestres, tendo uma histerese melhorada, conservando uma dispersão do conjunto da carga na matriz elastomérica.

[0012] A invenção tem assim por objeto uma composição de borracha à base de pelo menos um elastômero diênico, uma carga compreendendo pelo menos o negro de fumo e uma carga inorgânica com um teor de carga inorgânica menor ou igual a 50 partes em peso para cem partes de elastômero, assim como um sistema de reticulação, caracterizada pelo fato de a dispersão da carga na matriz elastomérica, tendo um valor Z superior ou igual a 80.

[0013] De preferência, essa composição é obtida a partir de uma primeira mistura mestre, compreendendo pelo menos um elastômero diênico e o negro de fumo e apresentando uma dispersão do negro de fumo na matriz elastomérica, que tem um valor Z superior ou igual a 90, e ainda mais preferencialmente essa primeira mistura mestre é obtida por mistura em fase líquida, a partir de um látex de elastômero diênico e uma dispersão aquosa de negro de fumo.

[0014] De acordo com um modo de realização vantajoso, essa primeira mistura mestre é obtida segundo as seguintes etapas de processo:

- alimentar um fluxo contínuo de um látex de elastômero diênico até uma zona de mistura de um reator de coagulação, definindo uma zona alongada de coagulação que se estende entre a zona de mistura e uma saída;
- alimentar um fluxo contínuo de um fluido que compreende uma carga, sob pressão, na zona de mistura de um reator de coagulação para formar uma mistura coagulada;
- secar o coágulo obtido anteriormente a fim de recuperar a primeira mistura mestre.

[0015] De acordo com um segundo modo de realização preferido, o elastômero diênico da composição é escolhido no grupo constituído pelos poli-butadienos, pela borracha natural, os poli-isoprenos de síntese, os copolímeros de butadieno, os copolímeros de isopreno e as misturas desses elastômeros, e ainda mais preferencialmente o elastômero diênico é uma borracha natural.

[0016] De acordo com um outro modo de realização preferido, a carga inorgânica

da composição é uma sílica ou um negro de fumo recoberto de sílica.

[0017] A invenção tem também por objeto um processo de preparo de uma composição, que compreende pelo menos um elastômero diênico e uma carga que compreende pelo menos um negro de fumo e uma carga inorgânica com um teor de carga inorgânica inferior ou igual a 50 partes em peso para cem partes de elastômero, assim como um sistema de reticulação, que compreende as seguintes etapas:

- preparo de uma primeira mistura mestre, compreendendo o elastômero diênico e o negro de fumo, essa primeira mistura mestre que apresentando uma dispersão da carga na matriz elastomérica, tendo um valor Z superior ou igual a 90;
- incorporação da carga inorgânica, e outros constituintes da composição, com exceção do sistema de reticulação, à primeira mistura mestre em um misturador, malaxando termomecanicamente o todo até atingir uma temperatura máxima compreendida entre 130 e 200 °C;
- resfriar o conjunto a uma temperatura inferior a 100 °C;
- incorporar em seguida: o sistema de reticulação;
- malaxar o todo até uma temperatura máxima inferior a 120 °C.

[0018] Vantajosamente, a mistura mestre é realizada em fase líquida a partir de pelo menos um látex de elastômero e de uma dispersão de negro de fumo e ainda mais vantajosamente a mistura mestre é realizada conforme as seguintes etapas sucessivas:

- alimentar um fluxo contínuo com um látex de elastômero diênico até uma zona de mistura de um reator de coagulação definindo uma zona alongada de coagulação que se estendem entre a zona de mistura e um orifício de saída;
- alimentar um fluxo contínuo de um fluido que compreende uma carga sob pressão na zona de mistura de um reator de coagulação para formar uma mistura coagulada;
- secar o coagulado obtido anteriormente a fim de recuperar a primeira mistura mestre.

[0019] De acordo com um modo de realização preferido do processo, o

elastômero diênico é uma borracha natural e a carga inorgânica é uma sílica, de preferência, uma sílica de precipitação ou um negro de fumo recoberto de sílica.

[0020] A invenção se refere ainda a um processo de preparo de uma composição de borracha à base de pelo menos um elastômero diênico, uma carga compreende pelo menos um negro de fumo e uma carga inorgânica com um teor de carga inorgânica inferior ou igual a 50 partes em peso para cem partes de elastômero, assim como uma sistema de reticulação, caracterizado pelo fato de compreender as seguintes fases:

- preparo de uma primeira mistura mestre de elastômero diênico e negro de fumo realizada conforme as seguintes etapas:

- alimentar um fluxo contínuo de um látex de elastômero diênico até uma zona de mistura de um reator de coagulação que define uma zona alongada de coagulação que se estende entre a zona de mistura e uma saída;

- alimentar um fluxo contínuo de um fluido que compreende uma carga sob pressão na zona de mistura de um reator de coagulação para formar uma mistura coagulada;

- secar o coagulado obtido anteriormente, a fim de recuperar a primeira mistura mestre;

- incorporação da carga inorgânica e de outros constituintes da composição, com exceção do sistema de reticulação, à primeira mistura mestre obtida anteriormente, em um misturador, malaxando termomecanicamente o todo até atingir uma temperatura máxima compreendida entre 130 °C e 200 °C;

- resfriar o conjunto a uma temperatura inferior a 100 °C;

- incorporar em seguida: o sistema de reticulação;

- malaxar o todo até uma temperatura máxima inferior a 120 °C.

[0021] A invenção se refere também a uma mistura mestre de elastômero diênico e de carga que compreende pelo menos um elastômero diênico e uma carga que compreende pelo menos o negro de fumo e uma carga inorgânica com um teor de carga inorgânica inferior ou igual a 50 partes em peso para cem partes de elastômero, caracterizada pelo fato de a dispersão da carga elastomérica ter um

valor Z superior ou igual a 80, e notadamente obtida por adição da carga inorgânica a uma primeira mistura mestre compreendendo pelo menos o elastômero diênico e o negro de fumo e apresentando uma dispersão do negro de fumo na matriz elastomérica tendo um valor Z superior ou igual a 90.

[0022] De preferência, a primeira mistura mestre é obtida por mistura em fase líquida a partir de um látex de elastômero diênico e de uma dispersão aquosa de negro de fumo, e ainda mais preferencialmente obtida segundo as etapas do seguinte processo:

- alimentar um fluxo contínuo de um látex de elastômero diênico até uma zona de mistura de um reator de coagulação definindo uma zona alongada de coagulação que se estende entre a zona de mistura e uma saída;
- alimentar um fluxo contínuo de um fluido que compreende uma carga sob pressão na zona de mistura de um reator de coagulação para formar uma mistura coagulada;
- secar o coagulado obtido anteriormente a fim de recuperar a primeira mistura mestre.

[0023] A invenção tem ainda por objeto um processo de preparo de uma mistura mestre que compreende pelo menos um elastômero diênico de uma carga que compreende pelo menos o negro de fumo e uma carga inorgânica com um teor de carga inorgânica inferior ou igual a 50 partes em peso para cem partes de elastômero, obtido por adição da carga inorgânica sobre uma primeira mistura mestre de elastômero diênico e de negro de fumo realizada conforme as seguintes etapas:

- alimentar um fluxo contínuo de um látex de elastômero diênico até uma zona de mistura de um reator de coagulação que define uma zona alongada de coagulação que se estende entre a zona de mistura e uma saída;
- alimentar um fluxo contínuo de um fluido que compreende uma carga sob pressão na zona de mistura de um reator de coagulação para formar uma mistura coagulada;
- secar o coagulado obtido anteriormente a fim de recuperar a primeira

mistura mestre;

assim como a mistura mestre obtida por esse processo.

[0024] A invenção tem enfim por objeto um artigo acabado ou semi-acabado, uma banda de rodagem de pneumático, um pneumático e um produto semi-acabado comportando uma composição tal como descrita anteriormente ou uma mistura mestre tal como descrito anteriormente.

I. – MEDIDAS E TESTES

[0025] As composições de borracha são caracterizadas antes e depois do cozimento, conforme indicados a seguir.

Plasticidade Mooney

[0026] Utiliza-se um consistômetro oscilante, tal como descrito na norma francesa NF T 43-005 (1991). A medida de plasticidade Mooney é feita conforme o seguinte princípio: a composição no estado cru (isto é, antes do cozimento) é moldada em um compartimento cilíndrico aquecido a 100 °C. Após um minuto pré-aquecimento, o rotor (de tamanho pequeno) gira no meio da amostra com 2 rpm e mede-se o binário útil para manter esse movimento após 4 minutos de rotação. A plasticidade Mooney (MS 1+4) é expressa em “unidade Mooney” (UM, com 1 UM = 0,83 Newton.metro).

Dispersão

[0027] De maneira conhecida, a dispersão de carga em uma matriz elastomérica pode ser representada pelo valor Z, que é medida, após reticulação, segundo o método descrito por S. Otto et Al em Kautschuk Gummi Kunststoffe, 58 Jahrgang, NR 7-8/2005, de acordo com a norma ISO 11345.

[0028] O cálculo do valor Z é baseado na percentagem de superfície, na qual a carga não é dispersada (“% superfície não dispersada”), tal como medida pelo aparelho “disperGRADER+” fornecido com seu modo operacional e seu programa de exploração “disperDATA” pela sociedade Dynisco, segundo a equação:

$$Z = 100 - (\% \text{ superfície não dispersada})/0,35$$

[0029] A percentagem de superfície não dispersada é medida graças a uma câmera que observa a superfície da amostra sob uma luz incidente a 30°. Os pontos

claros são associados à carga e aglomerados, enquanto que os pontos escuros são associados à matriz de borracha; um tratamento numérico transforma a imagem em uma imagem preta e branca, e permite a determinação da percentagem de superfície não dispersada, tal como descrita por S. Otto no documento pré-citado.

[0030] Quanto mais alto for o valor Z, melhor será a dispersão da carga na matriz elastomérica (um valor Z de 100 correspondente a uma dispersão perfeita e um valor Z de 0 a uma dispersão medíocre). Considerar-se-á que um valor Z superior ou igual a 80 corresponde a uma superfície que apresenta uma dispersão da carga na matriz elastomérica.

Testes de tração

[0031] Esses testes de tração permitem determinar os esforços de elasticidade e as propriedades à ruptura. Salvo indicação diferente, eles são efetuados de acordo com a norma francesa NF T 46-002 de setembro 1988. Mede-se em segunda alongação (isto é, após um ciclo de acomodação ao teor de extensão prevista para própria medida) o módulo secante nominal (ou esforço aparente, em MPa) a 100% de alongamento (anotados MA100). As medidas de tração para determinar os módulos acomodados secantes são efetuados à temperatura de 23 °C +/- 2 °C, e nas condições normais de higrometria (50 +/- 5% de humidade relativa).

[0032] Os esforços à ruptura (em MPa) e os alongamentos à ruptura (em %) são também medidos. Todas essas medidas de tração são efetuadas à temperatura de 60 °C ± 2 °C, e nas condições normais de higrometria (50 ± 5% de umidade relativa), segundo a norma francesa NF T 40-101 (dezembro 1979).

Ruptura

[0033] Os índices de ruptura são medidos a 100 °C. Determina-se notadamente a força exercida para se obter a ruptura (FRD, em MPa) e mede-se a deformação à ruptura (FRD, em MPa) e mede-se a deformação à ruptura (DRD, em %) sobre uma amostra de dimensões 10 x 105 x 2,5 mm entalhada no centro de seu comprimento em uma profundidade de 5 mm, para provocar a ruptura da amostra.

Propriedades dinâmicas

[0034] As propriedades dinâmicas e notadamente $\tan(\delta)_{\max}$, representativo da

histerese são medidas em um visco analisador (Metravib VA4000), segundo a norma ASTM D 5992-96. Registra-se a resposta de uma amostra de composição vulcanizada (amostra cilíndrica de 4 mm de espessura e de 400 mm² de seção), submetido a uma solicitação sinusoidal em cisalhamento simples alternado, à frequência de 10 Hz, nas condições normais de temperatura (23 °C) segundo a norma ASTM D 1349-99, ou segundo os casos a uma temperatura diferente, em particular nos exemplos citados, a temperatura de medida é de 60 °C. Efetua-se uma varredura em amplitude de deformação de 0,1% a 50% crista-crista (ciclo de ida), depois de 50% a 0,1% crista-crista (ciclo de retorno). Os resultados explorados são o módulo complexo de cisalhamento dinâmico (G^*) e o fator de perda $\tan(\delta)$. Para o ciclo de retorno, indica-se o valor máximo de $\tan(\delta)$ observada, anotado com $\tan(\delta)_{\max}$.

II. DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0035] A invenção se refere a uma composição à base de uma mistura mestre de elastômero diênico e de carga reforçadora que compreende pelo menos um elastômero diênico e uma carga que compreende pelo menos o negro de fumo e de uma carga inorgânica com um teor de carga inorgânica inferior ou igual a 50 partes em peso para cem partes de elastômero e apresentando uma dispersão da carga na matriz elastomérica, tendo um valor Z superior ou igual a 80, e mais preferencialmente um valor Z superior ou igual a 90.

[0036] De acordo com um modo de realização da invenção, essa composição é obtida por adição de carga inorgânica a uma primeira mistura mestre compreendendo pelo menos um elastômero diênico e o negro de fumo e apresentando uma dispersão do negro de fumo na matriz elastomérica que tem um valor Z superior ou igual a 90.

[0037] Na presente descrição, salvo indicação expressa diferente, todos as percentagens (%) indicadas são % em massa. Por outro lado, qualquer intervalo de valores designado pela expressão “entre a e b” representa o domínio de valores que vai, além disso, de a a menos de b (isto é, limites a e b excluídos) enquanto que qualquer intervalo de valores designado pela expressão “de a a b” significa o

domínio de valores que vai de a até b (isto é, incluindo os limites estritos a e b).

II-1) Elastômero diênico

[0038] De forma usual, utilizam-se indiferentemente no texto os termos “elastômero” e “borracha” que são intercambiáveis.

[0039] Por elastômero ou borracha “diênico”, deve ser compreendido, de maneira conhecida, um elastômero oriundo pelo menos em parte (isto é, um homopolímero ou um copolímero) de monômeros dienos (monômeros portadores de duas duplas ligações carbono-carbono, conjugadas ou não).

[0040] Esses elastômeros diênicos podem ser classificados em duas categorias: “essencialmente insaturados” ou “essencialmente saturados”. Entende-se, em geral, por “essencialmente insaturado”, um elastômero diênico oriundo pelo menos em parte de monômeros dienos conjugados tendo um teor de motivos ou unidades de origem diênico (dienes conjugados) que é superior a 15% (% em moles); é assim que elastômeros diênicos, tais como as borrachas butila ou os copolímeros ou de alfa-olefinas tipo EPDM não entram na definição precedente e podem ser notadamente qualificados de elastômeros diênicos “essencialmente saturados” (teores de motivos de origem diênica baixo ou muito baixo, sempre inferior a 15%). Na categoria dos elastômeros diênicos “essencialmente insaturados”, entende-se, em particular, por elastômero diênico “muito insaturado”, um elastômero diênico que tem um teor de motivos de origem diênico (dienes conjugados) que é superior a 50%.

[0041] Dentre esses elastômeros diênicos, distinguem-se, por outro lado, a borracha natural e os elastômeros sintéticos.

[0042] Por elastômeros diênicos sintéticos capazes de serem utilizados, de acordo com a invenção, entendem-se, mais particularmente, por elastômero diênico:

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

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

(c)– um copolímero ternário obtido por copolimerização de etileno, de uma α -olefina tendo de 3 a 6 átomos de carbono com um monômero dieno não conjugado tendo de 6 a 12 átomos de carbono, como, por exemplo, os elastômeros obtidos a partir de etileno, de propileno com um monômero dieno não conjugado do tipo pré-citado, tal como notadamente o hexadieno-1,4, o etilideno, o norboreno, o dicitlopentadieno;

(d)– um copolímero de isobuteno e de isopreno (borracha butila), assim como as versões halogenadas, em particular, cloradas ou bromadas,, desse tipo de copolímero.

[0043] A título de dienos conjugados são convenientes notadamente o butadieno-1, 3, o 2-metil-1, 3-butadieno, os 2, 3-di(alquila em C_1-C_5)-1, 3-butadienos, tais como, por exemplo, o 2, 3-dimetil-1, 3-butadieno, o 2, 3-dietil-1, 3-butadieno, o 2-metil-3-etil-1, 3-butadieno, o 2-metil-3-isopropil, o 2, 3-dietil-1, 3-butadieno, o 2-metil-3-isopropil-1, 3-butadieno, um aril-1, 3-butadieno, o 1, 3-pentadieno, o 2, 4-hexadieno. A título de compostos vinil-aromáticos são convenientes, por exemplo, o estireno, o orto-, o meta-, para-metil estireno, a mistura comercial “vinila-tolueno”, o para-tercio-butil estireno, os metóxi estirenos, os cloro estirenos, o vinil mesitileno, o divinil benzeno, o vinil naftaleno.

[0044] Os copolímeros podem conter entre 99% e 20% em peso de unidades diênicos e entre 1% e 80% em peso de unidades vinil-aromáticas. Os elastômeros podem ter qualquer microestrutura que é função das condições de polimerização utilizadas, notadamente a presença ou não de um agente modificador e/ou randomizante e quantidades de agente modificador e/ou randomizante empregadas. Os elastômeros podem ser, por exemplo, com blocos, estatísticos, sequenciados, micro-sequenciados, e ser preparados em dispersão ou em solução; eles podem ser acoplados e/ou estrelados, ou ainda funcionalizados com um agente de acoplamento e/ou de estrelas e funcionalização. Para um acoplamento ao negro de fumo podem-se citar, por exemplo, grupos funcionais que compreendem uma fixação C-Sn ou grupos funcionais aminados, tais como amino benzofenona, por exemplo, para um acoplamento a uma carga inorgânica, tal como sílica, podem-se citar, por exemplo,

de 11/11/2019, pág. 26/48

molar) em unidades -1,2 mais -3,4 da parte isoprênica compreendida entre 5% e 70% e um teor (% molar) em unidades trans -1,4 da parte isoprênica compreendida entre 10% e 50%, e mais geralmente qualquer copolímero butadieno-estireno-isopreno que tem uma Tg compreendida entre - 5°C e - 70 °C.

[0046] Em resumo, o(s) elastômero(s) diênico(s) sintético(s), de acordo com a invenção, é(são) escolhido(s) preferencialmente do grupo dos elastômeros diênicos muito insaturados constituído pelos polibutadienos (em resumo “BR”), os poliisoprenos (IR) de síntese, os copolímeros de butadieno, os copolímeros de isopreno e as misturas desses elastômeros. Esses copolímeros são mais preferencialmente escolhidos no grupo constituído por copolímeros de butadieno-estireno (SBR), os copolímeros de isopreno-butadieno (BIR), os copolímeros de isopreno-estireno (SIR) e os copolímeros de isopreno-butadieno-estireno (SBIR).

[0047] Conforme foi precisado mais acima, os processos de mistura em fase líquida são preferencialmente utilizados para permitir obter misturas mestres à base de elastômero diênico e de negro de fumo apresentando uma boa dispersão do negro de fumo apresentando uma dispersão do negro de fumo muito boa no elastômero. Assim, notadamente para a realização da primeira mistura mestre de elastômero diênico e de negro de fumo, utilizar-se-á mais particularmente um látex de elastômero diênico, o látex de elastômero sendo uma forma particular do elastômero que se apresenta sob a forma de partículas de elastômero dispersadas na água.

[0048] A invenção se refere, portanto, preferencialmente aos látex de elastômeros diênicos, os elastômeros diênicos sendo aqueles definidos anteriormente.

[0049] Mais particularmente, para a borracha natural (NR) que convém particularmente à invenção, essa borracha natural existe sob diferentes formas como o detalha o capítulo 3 “Latex concentrates: properties and composition”, de K. F. Gaseley, A. D. T. Gordon e T. D. Pendle em “Naturel Rubber Science and Technology”, A. D. Roberts, Oxford University Press – 1988.

[0050] Em particular, várias formas de látex de borracha natural são

comercializadas: os látex de borracha natural ditos “de campo” (“field látex”), os látex de borracha natural ditos “concentrados” (“concentrated natural rubber latex”), os látex epoxidados (“ENR”), os látex desproteinizados ou ainda os látex pré-vulcanizados. O látex de borracha natural de campo é um látex no qual o amoníaco foi acrescentado para evitar uma coagulação precoce e o látex de borracha natural concentrado corresponde a um látex de campo que sofreu um tratamento correspondente a uma lavagem seguida de uma nova concentração. As diferentes categorias de látex de borracha natural concentrados são listadas notadamente segundo a norma ASTM D 1076-06. Dentre esses látex de borracha natural concentrados, distinguem-se notadamente látex de borracha natural concentrados de qualidade dita: “HA” (high ammonia) e de qualidade dita “LA”; utilizar-se-ão vantajosamente para a invenção látex de borracha natural concentrados de qualidade HA.

[0051] O látex de NR pode ser previamente modificado fisicamente ou quimicamente (centrifugação, tratamento enzimático, modificador químico...).

[0052] O látex pode ser utilizado diretamente ou ser previamente diluído na água para facilitar sua utilização.

[0053] Assim a título de látex de elastômero sintético, o látex pode notadamente consistir em um elastômero diênico sintético já disponível sob a forma de emulsão (por exemplo, um copolímero de butadieno e de estireno, SBR, preparado em emulsão), ou em um elastômero diênico sintético inicialmente em solução (por exemplo, um SBR preparado em solução) que é emulsificado em uma mistura de solvente orgânico e de água, geralmente por meio de um agente tensoativo.

[0054] Convém particularmente à invenção um látex de SBR, notadamente, um SBR preparado em emulsão (“ESBR”) ou um SBR preparado em solução (“SSBR”), e mais particularmente um SBR preparado em emulsão.

[0055] Existem dois grandes tipos de processos de copolimerização em emulsão do estireno e de butadieno, um dentre eles, ou processo a quente (utilizado a uma temperatura próxima de 50 °C), sendo adaptado para o preparo de SBR muito ramificados, enquanto que o outro, ou processo a frio (utilizado a uma temperatura

que pode ir de 15 °C a 40 °C), permite obter os SBR mais lineares.

[0056] Para uma dispersão detalhada da eficácia de vários emulsionantes utilizáveis nesse processo a quente (em função dos teores desses emulsionantes), poder-se-á, por exemplo, reportar aos dois artigos de C. W. Carr, I. M. Kolthoff, E. J. Meehan, University of Minnesota, Minneapolis, Minnesota foram publicados no Journal of Polymer Science de 1950, Vol. V, n°2, pp. 201-206, e de 1951, Vol. VI, n°1, pp. 73-81.

[0057] Com referência aos exemplos comparativos aos exemplos comparativos de aplicação desse processo a frio, será possível, por exemplo, se reportar ao artigo 1/2 Industrial and Engineering Chemistry, 1948, Vol. 40, n°5, pp. 932-937, E. J. Vanderber, G. E. Hulse, Hercules Powder Company, Wilmington, Delaware + ao artigo 1/2 Industrial and Engineering Chemistry, 1954, Vol. 46, n°5, pp. 1065-1073, J. R. Miller, H. E. Diem, B. F. Goodrich Chemical Co., Akron, Ohio +.

[0058] No caso de um elastômero SBR (ESBR ou SSBR), utiliza-se notadamente um SBR que tem um teor em estireno médio, por exemplo, compreendido entre 20 e 35% em peso, ou um teor em estireno elevado, por exemplo, de 35 a 45%, um teor em ligações vinílicas da parte butadiênico compreendida entre 15% e 70%, um teor (% molar) em ligações trans-1, 4 compreendida entre 15 e 75% e uma Tg compreendida entre -10 °C e -55 °C, esse SBR pode ser vantajosamente utilizado em mistura com um BR possuindo, de preferência, mais de 90% (% molar) de ligações cis-1,4.

[0059] Anotar-se-á que se pode considerar utilizar um ou vários látex de borracha natural em corte, um ou vários látex de borracha sintética em corte ou um corte um ou vários látex natural com um ou vários látex de borracha sintética.

II-2) Cargas

[0060] Como negros de carbono são convenientes todos os negros de carbono, notadamente os negros de carbono tipo HAF, ISAF, SAF convencionalmente utilizados nos pneumáticos (negros ditos de grau pneumático). Dentre estes, serão citados mais particularmente os negros de carbono reforçadores das séries 100, 200 ou 300 (graus ASTM), como, por exemplo, os negros N115, N134, N234, N326,

N330, N339, N347, N375, ou ainda segundo as aplicações visadas, os negros de séries mais elevadas (por exemplo, N400, N660, N683, N772, N990).

[0061] A título de negro de fumo, são convenientes também os negro de fumo parcial ou integralmente recobertos de sílica por um pós-tratamento, ou os negros de carbono modificados in situ pela sílica, tais como, a título não limitativo, as cargas que são comercializadas pela sociedade Cabot Corporation sob a denominação Ecoblack™ “CRX 2000” ou “CRX4000”.

[0062] Por “carga inorgânica”, deve ser entendido aqui, de maneira conhecida, qualquer carga inorgânica ou mineral, independentemente de sua cor e sua origem (natural ou de síntese), ainda denominada carga “branca”, carga “clara” ou ainda carga “não-negra (“non-black filler”) por oposição ao negro de fumo, essa carga inorgânica sendo capaz de reforçar ela sozinha, sem outro meio que um agente de acoplamento intermediário, uma composição de borracha destinada à fabricação de uma banda de rodagem de pneumáticos, em outros termos apta a substituir, em sua função de reforço, um negro de fumo convencional de grau pneumático para banda de rodagem. Essa carga se caracteriza geralmente pela presença de grupos funcionais, notadamente hidroxila (-OH), em sua superfície, necessitando, para ser utilizada, a título de carga de reforço, do emprego de um agente ou sistema de acoplamento destinado a assegurar uma ligação química estável entre o elastômero isoprênico e essa carga.

[0063] Essa carga inorgânica pode, portanto, ser utilizada com um agente de acoplamento para permitir o reforço da composição de borracha, na qual ela está compreendida. Ela pode também ser utilizada com um agente de recobrimento (que não assegura a ligação entre a carga e a matriz elastomérica) em complemento de um agente de acoplamento ou não (nesse caso, a carga inorgânica não exerce papel de reforço).

[0064] O estado físico sob o qual se apresenta a carga inorgânica é indiferente, independentemente da forma de pó, de micro-perólas, de granulados, de esferas ou de qualquer outra forma densificada apropriada. Naturalmente, se entendem também por carga inorgânica misturas de diferentes cargas inorgânicas, em

particular de cargas silicosas e/ou aluminosas altamente dispersíveis, tais como descritas a seguir.

[0065] Como cargas inorgânicas são convenientes notadamente cargas minerais do tipo silicosas, em particular a sílica (SiO_2), ou do tipo aluminosa, em particular da alumina (Al_2O_3). A sílica utilizada pode ser qualquer sílica conhecida do técnico, notadamente qualquer sílica pré-citada ou pirogenada, apresentando uma superfície BET, assim como uma superfície específica CTAB, ambas inferiores a $450 \text{ m}^2/\text{g}$, de preferência, de 30 a $400 \text{ m}^2/\text{g}$. A título de sílicas precipitadas altamente dispersíveis (ditas “HDS”), serão citadas, por exemplo, as sílicas Ultrasil 7000 e Ultrasil 7005 da sociedade Evonik, as sílicas Zeosil 1165MP, 1135MP e 1115MP da sociedade Rhodia, a sílica Hi-Sil EZ150G da sociedade PPG, as sílicas Zeopol 8715, 8745 e 8755 da sociedade Huber, as sílicas de elevada superfície específica, tais como descritas no pedido WO 03/16837.

[0066] Quando as composições da invenção são destinadas a bandas de rodagem de pneumático com fraca resistência à rodagem, a carga inorgânica utilizada, em particular trata-se de sílica, tem, de preferência, uma superfície BET compreendida entre 45 e $400 \text{ m}^2/\text{g}$, mais preferencialmente compreendida entre 60 e $300 \text{ m}^2/\text{g}$.

[0067] De maneira preferencial são convenientes, particularmente para api, as cargas inorgânicas, cujo tamanho médio (em massa) está compreendido entre 20 e 300 nm, mais preferencialmente entre 20 e 150 nm. Esse tamanho médio é medido de maneira clássica após dispersão, por desaglomeração aos ultrassons, da carga a analisar na água ou uma solução aquosa, contendo um agente tensoativo. Para uma carga inorgânica, tal como a sílica, a medida é realizada por meio de um sedimentômetro centrífugo de detecção de raios X tipo “XDC” (“X-raios Disk Centrifuge”), comercializado pela sociedade Brookhaven Instruments, segundo o modo operacional que se segue. Realiza-se uma suspensão de 3,2 g da amostra de carga inorgânica a analisar no 40 ml de água, por ação durante 8 minutos, a 60% de potência (60% da posição maxi do “output control”) de uma sonda ultra-sons de 1500 W (sonificador Vibracell $\frac{3}{4}$ de polegada comercializado pela sociedade Bioblock);

após sonificação, introduz-se 15 ml da suspensão no disco em rotação a uma velocidade variando entre 3000 e 6000 rpm (a velocidade sendo adaptada em função do tamanho médio carga: quanto menor for o tamanho, mais elevada será a velocidade), após sedimentação durante 120 minutos, a distribuição em massa dos tamanhos de partículas e o tamanho médio em massa das partículas d_w são calculadas pelo programa do sedimentômetro “XDC” ($d_w = \sum (n_i d_i^5) / \sum (n_i d_i^4)$ com número de objetos da classe de tamanho ou diâmetro d_i).

[0068] De maneira preferencial, o teor de carga total (negro de fumo e carga inorgânica, tal como sílica) está compreendido entre 20 e 200 pce, mais preferencialmente entre 30 e 150 pce e ainda, mais preferencialmente, entre 30 e 100 pce, o ótimo sendo, de maneira conhecida, diferente segundo as aplicações particulares visadas: o nível de reforço esperado sobre um pneumático para bicicleta, por exemplo, é certamente inferior àquele exigido sobre um pneumático apto a rodar à grande velocidade de maneira sustentada, por exemplo, um pneu para moto, um pneu para veículo de turismo ou para veículo utilitário tal como Peso pesado.

[0069] De acordo com um modo de realização preferencial da invenção, utiliza-se negro de fumo cujo teor varia de 30 a 80 pce e uma carga inorgânica, em particular a sílica, cujo teor varia de 5 a 50 pce, mais particularmente a carga total da composição que compreende negro de fumo, cujo teor varia de 35 a 70 pce e uma carga inorgânica, em particular, a sílica cujo teor varia de 5 a 35 pce, de forma ainda mais preferencial a carga total compreendendo negro de fumo, cujo teor varia de 40 a 65 pce e uma carga inorgânica, em particular a sílica, cujo teor varia de 10 a 30 pce.

II-3) Misturas mestres – Composição de borracha

[0070] Vantajosamente, as misturas mestres e as composições assim realizada são capazes de serem utilizadas nas aplicações para pneumático.

[0071] As composições de borracha para pneumático à base das misturas mestres e de carga inorgânica, de acordo com a invenção, podem comportar também, de forma conhecida um agente de acoplamento e/ou um agente de

recobrimento e um sistema de vulcanização.

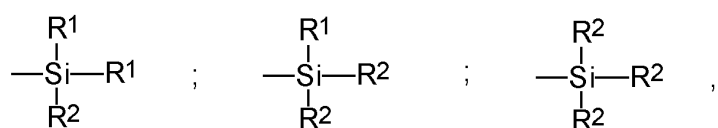
[0072] Para acoplar a carga inorgânica reforçadora ao elastômero diênico, utiliza-se, de maneira conhecida, um agente de acoplamento (ou agente de ligação) pelo menos bifuncional destinado a assegurar uma conexão suficiente, de natureza química e/ou física, entre a carga inorgânica (superfície de suas partículas) e o elastômero diênico, em particular organo-silanos ou poliorgano-siloxanos bifuncionais.

[0073] Utilizam-se notadamente silanos poli-sulfurados, ditos “simétricos” ou “assimétricos”, segundo sua estrutura particular, tais como descritos, por exemplo, nos pedidos WO03/002648 (ou US 2005/016651) e WO03/002649 (ou US 2005/016650).

[0074] Em particular, são convenientes, sem que a definição a seguir seja limitativa, silanos poli-sulfurados ditos “simétricos” correspondentes à seguinte fórmula geral (III):

(III) $Z - A - S_x - A - Z$, na qual:

- x é um inteiro de 2 a 8 (de preferência, de 2 a 5);
- A é um radical hidro-carbonado divalente (de preferência, grupamentos alquilenos em C_1-C_{18} ou grupamentos arileno em C_6-C_{12} , mais particularmente alquilenos em C_1-C_{10} , notadamente em C_1-C_4 , em particular o propileno);
- Z corresponde a uma das fórmulas a seguir :



nas quais :

- os radicais R^1 , substituídos ou não substituídos, idênticos ou diferentes entre si, representam um grupo alquila em C_1-C_{18} , ciclo alquila em C_5-C_{18} ou arila em C_6-C_{18} (de preferência, grupos alquila em C_1-C_6 , ciclo-hexila ou fenila, notadamente grupos alquila em C_1-C_4 , mais particularmente o metila e/ou o etila) ;
- os radicais R^2 , substituídos ou não substituídos, idêntico ou diferentes entre si, representam um grupo alcoxila em C_1-C_{18} ou ciclo alcoxila em C_5-C_{18} (de

preferência, um grupo escolhido dentre alcóxilas em C₁-C₈ e ciclo alcóxilas em C₅-C₈ ou, preferencialmente ainda um grupo escolhido dentre alcóxilas em C₁-C₄, em particular metoxila e etoxila).

[0075] No caso de uma mistura de alcóxi-silanos poli-sulfurados correspondentes à fórmula (III) acima, notadamente misturas usuais disponíveis comercialmente, o valor médio dos «x» é um número fracionário, de preferência, compreendido entre 2 e 5, mais preferencialmente próximo de 4. Mas a invenção pode ser também vantajosamente utilizada, por exemplo,, com os alcóxi silanos dissulfurados (x = 2).

[0076] A título de exemplos de silanos poli-sulfurados, serão citados mais particularmente os poli-sulfetos (notadamente di-sulfetos, tri-sulfetos ou tetra-sulfetos) de bis-(alcóxi (C₁-C₄)- alquil (C₁-C₄) silil – alquil (C₁-C₄)), como, por exemplo, os poli-sulfetos de bis (3-trimetóxi silil propil) ou de bis (3-trietóxi silil propil). Dentre esses compostos, utilizam-se, em particular, o tetra-sulfeto de bis (3-trietóxi silil propil), em resumo TESPT, de fórmula $[(C_2H_5O)_3 Si (CH_2)_3 S_2]_2$ ou o dissulfeto de bis-(trietóxi silil propila), em resumo TESTPD, de fórmula $[(C_2H_5O)_3 Si(CH_2)_3 S]_2$. Serão citados também a título de exemplos preferenciais os poli-sulfetos (notadamente dissulfetos, trissulfetos ou tetra-sulfetos) de bis-(mono alcóxil (C₁-C₄)- dialquil (C₁-C₄) silil propil), mais particularmente o tetra-sulfeto de bis-mono etóxi dimetil silil propil, tal como descrito no pedido de patente WO 02/083782 (ou US 2004/132880).

[0077] A título de agente de acoplamento diferente do alcóxi silano poli-sulfeto, serão citados notadamente POS (polioorgano- siloxanos) bifuncionais ou ainda poli-sulfetos de hidróxi-silano (R² = OH na fórmula III acima) tais como descritos nos pedidos de patente WO 02/30939 (ou US 6,774,255) e WO 02/31041 (ou US 2004/051210), ou ainda silanos ou POS portadores de grupamentos funcionais azo-dicarbonila, tais como descritos, por exemplo, nos pedidos de patente WO 2006/125532, WO 2006/125533, WO 2006/125534.

[0078] A título de agente de recobrimento, serão considerados geralmente agentes auxiliares do emprego capazes de maneira conhecida, graças a uma

melhoria da dispersão da carga inorgânica na matriz de borracha e a uma redução da viscosidade das composições, melhorar sua faculdade de utilização no estado cru, esses agentes sendo, por exemplo, silanos hidrolisáveis tais como alquil alcóxi silanos (notadamente, alquil trietóxi-silanos), polióis, poliéteres (por exemplo, polietilenoglicóis), aminas primárias, secundárias ou terciárias (por exemplo, triálcanol-aminas), POS hidroxilados ou hidrolisáveis, por exemplo, os α , ω - di-hidróxi-poliorgano-siloxanos (notadamente α , ω -di-hidróxi-polidimetilsiloxanos), ácidos graxos como, por exemplo, o ácido esteárico.

[0079] Nas composições de borracha, de acordo com a invenção, o teor em agente de acoplamento está preferencialmente compreendido entre 0,1 e 12% mássico da carga inorgânica para uma superfície de CTAB de 160 m²/g, mais preferencialmente entre 4 e 10% mássico da carga inorgânica para uma superfície de CTAB de 160 m²/g; e/ou o teor em agente de recobrimento está preferencialmente compreendido entre 0,1 e 20% mássico da carga inorgânica para uma superfície de CTAB de 160 m²/g, mais preferencialmente entre 5 e 20% mássico da carga inorgânica para uma superfície de CTAB de 160 m²/g. O teor em agente de acoplamento podendo ser ajustado no nível de superfície específico da carga.

[0080] O técnico compreenderá que a título de carga equivalente da carga inorgânica descrita no presente parágrafo, poderia ser utilizada uma carga de uma outra natureza, notadamente orgânica, desde que essa carga fosse recoberta por uma camada inorgânica, tal como a sílica, ou comportaria em sua superfície locais funcionais, notadamente hidroxilas, necessitando da utilização de um agente de acoplamento para estabelecer a ligação entre a carga e o elastômero.

[0081] Essas composições de borracha, de acordo com a invenção, podem comportar também o total ou parte dos aditivos usuais habitualmente utilizados nas composições de elastômeros destinadas à fabricação de pneumáticos, em particular, de bandas de rodagem, como, por exemplo, plastificantes ou óleos de extensão, quer estes últimos sejam de natureza aromática ou não-aromática, pigmentos, agentes de proteção, tais como ceras anti-ozônio, anti-ozonantes

químicos, anti-oxidantes, agente anti-fadiga, resinas reforçadoras, aceitadores (por exemplo, resina fenólica novolaca) ou doadores de metileno (por exemplo, HMT ou H3M) tais como descritos, por exemplo, no pedido WO 02/10269, um sistema de reticulação à base seja de enxofre, seja de doadores de enxofre e/ou de peróxido e/ou de bismaleimidas, aceleradores de vulcanização.

[0082] De preferência, essas composições comportam, a título de agente plastificante preferencial não aromático ou muito ligeiramente aromático, pelo menos um composto escolhido no grupo constituído pelos óleos naftênicos, parafínicos, óleos MES, óleos TDAE, os ésteres (em particular trioleatos) de glicerol, as resinas plastificantes hidrocarbonadas que apresentam uma elevada Tg, de preferência, superior a 30 °C, e as misturas desses compostos.

[0083] Anotar-se que se pode considerar fabricar as misturas mestres, de acordo com a invenção, incorporando-se aí, notadamente, antes da fase de secagem da realização da mistura mestre em fase líquida, aditivos, tais como descritos anteriormente, óleo, anti-oxidante, agente de acoplamento, agente de recobrimento...

II-4) Produção das composições de borracha e misturas mestres

[0084] As composições de borracha da invenção são produzidas em misturadores apropriadas, utilizando duas fases de preparo sucessivas conforme um processo geral bem conhecido do técnico: uma primeira fase de trabalho ou malaxagem termo-mecânica (às vezes qualificada de fase «não-produtiva») à alta temperatura máxima compreendida entre 130 °C e 200 °C, de preferência, entre 145 °C e 185 °C, seguida de uma segunda fase de trabalho mecânico (às vezes qualificada de fase «produtiva») à mais baixa temperatura, tipicamente inferior a 120 °C, por exemplo, entre 60 °C e 100 °C, fase de acabamento no decorrer da qual é incorporado o sistema de reticulação ou vulcanização.

[0085] De acordo com um modo de realização preferencial, a invenção, de todos os constituintes de base das composições da invenção, com exceção do sistema de vulcanização, em particular, a mistura mestre, comportando o negro de fumo e a carga inorgânica e o agente de acoplamento, se for o caso, são incorporados de

maneira íntima, por malaxagem, ao elastômero diênico no decorrer da primeira fase dita não produtiva, isto é, que se introduz no misturador e que se malaxa termomecanicamente, em uma ou várias etapas, pelo menos esses diferentes constituintes de base até atingir a temperatura máxima compreendida entre 130 °C e 200 °C, de preferência, compreendida entre 145 °C e 185 °C.

[0086] De acordo com um modo de realização preferencial da invenção, a carga inorgânica é incorporada ao elastômero diênico e ao negro de fumo que foram previamente preparados sob a forma de uma primeira mistura mestre.

[0087] Preferencialmente, essa primeira mistura mestre é realizada em fase “líquida”. Para isto, recorre-se ao elastômero diênico sob a forma de látex que se apresenta sob a forma de partículas de elastômero dispersadas na água, e a uma dispersão aquosa de negro de fumo, isto é, uma carga dispersada na água, comumente denominada “slurry”. Mais preferencialmente ainda serão seguidas as etapas de processo descritas no documento US 6 048 923, que consiste notadamente em incorporar um fluxo contínuo de um primeiro fluido constituído pelo látex de elastômero na zona de mistura de um reator de coagulação, em incorporar um segundo fluxo contínuo de um segundo fluido constituído pela dispersão aquosa de negro de fumo sob pressão na zona de mistura para formar uma mistura com o látex de elastômero, a mistura desses dois fluidos sendo suficientemente energética para permitir coagular quase completamente o látex de elastômero com o negro de fumo, antes do orifício de saída do reator de coagulação, depois em secar o coagulado obtido.

[0088] Anotar-se-á, em particular, que a incorporação da carga inorgânica pode ser realizada simultaneamente à introdução no misturador dos outros constituintes (notadamente o elastômero diênico sozinho ou sob a forma de uma primeira mistura mestre), mas também vantajosamente que essa incorporação pode ser defasada no tempo de algumas dezenas de segundo a alguns minutos.

[0089] A título de exemplo, a primeira fase (não produtiva) é conduzida em uma única etapa termomecânica, no decorrer da qual se introduzem, em um misturador apropriado, tal como um misturador interno usual, todos os constituintes necessários

(sob a forma, se for o caso, de mistura mestre, conforme precisado anteriormente), os eventuais agente de recobrimento ou de utilização complementares e outros aditivos diversos, com exceção do sistema de vulcanização. A duração total da malaxagem, nessa fase não produtiva, está, de preferência, compreendida entre 1 e 15 minutos. Após resfriamento da mistura assim obtida, no decorrer da primeira fase não produtiva, incorpora-se então o sistema de vulcanização à baixa temperatura, geralmente em um misturador externo, tal como um misturador com cilindros; o todo é então misturado (fase produtiva) durante alguns minutos, por exemplo, entre 2 e 15 minutos.

[0090] O sistema de reticulação é preferencialmente um sistema de vulcanização, isto é, um sistema à base de enxofre (ou de um agente doador de enxofre) e de um acelerador primário de vulcanização. A esse sistema de vulcanização de base são acrescentados, incorporados no decorrer da primeira fase não produtiva e/ou no decorrer da fase produtiva, tais como descritas posteriormente, diversos aceleradores secundários ou ativadores de vulcanização conhecidos, tais como óxido de zino, ácido esteárico ou compostos equivalentes, derivados guanídicos (em particular, difenil guanidina).

[0091] O enxofre é utilizado a um teor preferencial compreendida entre 0,5 e 12 pce, em particular entre 1 e 10 pce. O acelerador primário de vulcanização é utilizado a um teor preferencial compreendida entre 0,5 e 10 pce, mais preferencialmente compreendido entre 0,5 e 5,0 pce.

[0092] Pode-se utilizar, como acelerador (primário ou secundário), qualquer composto capaz de agir como acelerado de vulcanização dos elastômeros diênicos em presença de enxofre, notadamente aceleradores do tipo tiazóis, assim como seus derivados, aceleradores de tipos tiuranos, ditio carbamatos de zinco. Esses aceleradores são, por exemplo, escolhidos no grupo constituído por di-sulfeto de 2-mercapto benzo tiazila (em resumo, "MBTS"), di-sulfeto de tetra-benzil tiurano ("TBZTD"), N-ciclo-hexil-2-benzo tiazila sulfenamida ("CBS"), N, N-diciclo-hexil-2-benzo tiazila sulfenamida ("DCBS"), N-ter-butil-2-benzo tiazila sulfenamida ("TBBS"), N-ter-butil-2-benzo tiazila sulfenimida ("TBSI"), dibenzilditiocarbamato de zinco

(“ZBEC”) e as misturas desses compostos.

[0093] A composição final assim obtida é em seguida calandrada, por exemplo, sob a forma de uma folha ou de uma placa, notadamente para uma caracterização no laboratório, ou ainda extrudada sob a forma de um perfilado de borracha utilizável, por exemplo, como uma banda de rodagem de pneumático para veículo de turismo, peso pesado, etc.

III. EXEMPLOS DE REALIZAÇÃO DA INVENÇÃO

III.1 Preparo de mistura mestre de borracha natural e de negro de fumo

[0094] As primeiras misturas mestres de elastômero diênico e negro de fumo apresentando uma nota de dispersão da carga na matriz elastomérica superior ou igual a 90, são realizadas em fase líquida, segundo o processo descrito na patente U.S. Patente No 6.048.923.

[0095] Assim, prepara-se, segundo o protocolo detalhado na patente pré-citada, uma mistura mestre, a partir de negro de fumo N234, comercializada pela sociedade Cabot Corporation e de látex de borracha natural de campos (“field latex”) proveniente da Malásia, apresentando um extrato seco de borracha de 28% e um teor de amoníaco de 0,3%.

[0096] Obtém-se assim uma mistura mestre A de borracha natural e de negro de fumo N234, na qual o teor de negro de fumo é de 50 pce e que apresenta uma dispersão do negro na matriz de borracha natural, tendo um valor Z de 90.

III-2 Preparo das composições de borracha

[0097] As composições provas TM são produzidas, conforme um processo clássico de mistura sob a forma sólida, na qual o elastômero, portanto, a borracha natural, nesses exemplos e a carga reforçadora, da qual o negro de fumo N234 comercializado pela sociedade Cabot Corporation e, se for o caso, a sílica de precipitação Ultrasil 7000 comercializada pela sociedade Evonik, são introduzidos sob a forma sólida.

[0098] As composições de borracha provas TA, não de acordo com a invenção, são fabricadas a partir da mistura mestre A, à qual é acrescentado, segundo um processo clássico de mistura, sob a forma sólida do negro de fumo N234,

comercializado pela sociedade Cabot Corporation.

[0099] As composições de borracha CA, de acordo com a invenção, são produzidas a partir da primeira mistura mestre A à qual é acrescentado segundo um processo clássico de mistura sob a forma sólida (pó ou granulados) da sílica de precipitação Ultrasil 7000 comercializada pela sociedade Evonik.

[00100] As diferentes composições são produzidas da seguinte maneira: Procedese para os testes que seguem da seguinte maneira: se introduz em um misturador interno, cheio a 70% e cuja temperatura inicial de cuba é de aproximadamente 90 °C, a primeira mistura mestre A para as composições TA e CA (ou a borracha natural sob a forma sólida e o negro de fumo N234 para as composições TM), uma segunda carga, um agente de acoplamento e/ou de recobrimento, se for o caso, depois, após um a dois minutos de malaxagem, os diversos outros ingredientes, com exceção do sistema de vulcanização. Conduz-se então um trabalho termomecânico (fase não produtiva) em uma etapa (duração total da malaxagem igual a aproximadamente 5 minutos), até atingir uma temperatura máxima de “queda” de aproximadamente 165 °C.

[00101] Recupera-se a mistura assim obtida, resfria-se-a, depois se acrescenta o sistema de vulcanização (enxofre e acelerador sulfenamida) sobre um misturador externo (homo-acabador) a 70 °C, misturando-se o todo (fase produtiva) durante aproximadamente 5 a 6 min. Quando da presença de agente de recobrimento, este pode também ser introduzido sobre misturador externo, ao invés da introdução sobre misturador interno.

[00102] As composições assim obtidas são em seguida calandradas, seja sob a forma de placas (espessura de 2 a 3 mm) ou de folhas finas de borracha para a medida de suas propriedades físicas ou mecânicas, seja sob a forma de perfilados utilizáveis diretamente, após recorte e/ou liga nas dimensão desejadas, por exemplo, como produto semiacabados para pneumáticos, em particular como bandas de rodagem de pneumáticos.

III-3 Exemplo

[00103] Esse exemplo tem por finalidade colocar em evidência as propriedades de

uma composição de borracha, de acordo com a invenção, melhoradas face às composições provas, não de acordo com a invenção, devido à natureza de sua carga reforçadora ou de seu processo de preparo.

[00104] As composições de borracha TM1 a TM4 são preparadas “em massa”, a partir de borracha natural e de negro de fumo, e, se for o caso, de sílica, sob a forma sólida, conforme detalhado no parágrafo III-2, as composições provas TA1 e TA2 e as composições, de acordo com a invenção, CA3 e CA4 são respectivamente preparadas a partir de uma primeira mistura mestre A, nas quais é acrescentada uma segunda carga, conforme o processo detalhado no parágrafo III-2.

[00105] O conjunto das composições independentemente do processo de produção apresenta a formulação de base a seguir (em pce):

- borracha natural 100
- 6PPF (a) 1,5
- plastificante (b) 1
- ácido esteárico 2
- óxido de zinco (c) 3
- acelerador (d) 1,1
- enxofre 1,1

(a) N-1,3- dimetil butil –N- fenil – para- fenileno diamina (“Santoflex 6-PPD” da sociedade Flexsys);

(b) óleo mês (“Catenex SNR” de Shell)

(c) óxido de zinco (grau industrial – Sociedade Umicore

(d)– N-ciclo-hexil -2- benzotiazil – sufenamida (“Santocure CBS” da sociedade Flexsys).

[00106] Além desses constituintes, as composições TM1 a TM4; TA1, TA2, CA3 e CA4 se distinguem umas das outras pela natureza e pelo teor (em pce) de segunda carga reforçadora que elas incluem, detalhadas na tabela 1 a seguir.

Tabela 1

Composição	TM1	TM2	TM3	TM4	TA1	TA2	CA3	CA4
N234 (1)	-	-	-	-	50	50	50	50

N234 (2)	57	65	50	50	7	15		
Sílica	-	-	7	15	-	-	7	15
Silano (3)	-	-	0,7	1,5	-	-	0,7	1,5

(1) negro de fumo proveniente da mistura mestre A

(2) negro de fumo acrescentado ao NR ou à mistura mestre A pro mistura padrão sob a forma sólida

(3) TESPT (“S169” da sociedade Evonik)

[00107] As propriedades medidas antes e depois da caixa a 150 oC durante 40 minutos são dadas na tabela 2 que se segue.

Tabela 2

Composição	TM1	TM2	TM3	TM4	TA1	TA2	CA3	CA4
Propriedades antes do cozimento								
Mooney	61	76	60	73	50	61	45	56
Propriedades após cozimento								
MA100	83	87	75	66	93	93	94	94
MA300/MA100	1,29	1,28	1,24	1,22	1,39	1,33	1,39	1,30
Deformação por ruptura	537	479	563	539	512	506	552	540
Esforço de ruptura	25,9	24,4	25,7	24,7	25,1	25,9	25,6	24,6
DRD	278	206	324	256	261	193	356	276
Tan (δ) _{max}	0,213	0,233	0,184	0,201	0,208	0,255	0,164	0,190

[00108] A comparação das composições provas TM1, TM2, contendo unicamente negro de fumo (respectivamente 57 e 65 pce) com as composições TM3 e TM4 contendo 50 pce de negro e da sílica (respectivamente 7 e 15 pce) permite constatar que a introdução de sílica permite uma melhoria esperada da histerese (baixa de tan

(δ)_{max}), mas em detrimento de uma degradação importante da dispersão da carga reforçadora (valor Z).

[00109] Para as composições CA3 e CA4, produzidas a partir da mistura mestre A, apresentando uma dispersão muito boa, de acordo com a invenção, e comparadas respectivamente com as composições TM3 e TM4, constata-se que o acréscimo de sílica à mistura mestre permite baixar a histerese e, de forma surpreendente conservar uma dispersão muito boa de uma forma idêntica àquela obtida com a mistura mestre A, e sem degradação das outras propriedades. Constata-se também como surpreendente uma melhoria notável da ruptura (valor de DRD aumentado) e uma redução da histerese (6 a 12%) para as composições CA3 e CA4, de acordo com a invenção, comparativamente de modo respectivo com as composições TM3 e TM4, contrariamente ao que se observa com a adição de negro de fumo à mistura mestre, comparando as composições TA1 e TA2 respectivamente com as composições TM1 e TM2. Essas comparações são colocadas em evidência na tabela 3 a seguir, que mostra para a ruptura e a histerese o ganho obtido em percentagem (naturalmente que uma percentagem positiva representa uma melhoria dessas propriedades, isto é, um aumento da ruptura e uma redução da histerese) para composições que têm uma formulação idêntica (notadamente as mesmas cargas e o mesmo teor dessas cargas), mas da qual o modo de preparo, o que permite colocar em evidência a sinergia ligada à qualidade da dispersão e à natureza da carga acrescentada.

Tabela 3

Composições comparadas	CA3 vs TM3	CA4 vs TM4	TA1 vs TM1	TA2 vs TM2
Ganho em ruptura (%)	10	8	-6	-6
Ganho em histerese (%)	12	6	-3	-9

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de borracha à base de pelo menos um elastômero diênico, uma carga compreendendo pelo menos negro de fumo e uma carga inorgânica, ou seja, qualquer carga inorgânica ou mineral, qualquer que seja sua cor e sua origem em contraste ao negro de fumo, com um teor de carga inorgânica inferior ou igual a 50 partes em peso por cem partes de elastômero, pce, assim como um sistema de reticulação, caracterizada pelo fato da composição ser obtida a partir de uma primeira mistura mestre compreendendo pelo menos o elastômero diênico e o negro de fumo, e tendo uma dispersão do negro de fumo na matriz elastomérica, que tem um valor Z superior ou igual a 90, à qual é adicionada a carga inorgânica, a dispersão da carga na matriz elastomérica tendo um valor Z superior ou igual a 80

2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a primeira mistura mestre ser obtida por mistura em fase líquida a partir de um látex de elastômero diênico e de uma dispersão aquosa de negro de fumo.

3. Composição, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de a primeira mistura mestre ser obtida conforme as seguintes etapas do processo:

- alimentar um fluxo contínuo de um látex de elastômero diênico até uma zona de mistura de um reator de coagulação, definindo uma zona alongada de coagulação que se estende entre a zona de mistura e uma saída;

- alimentar um fluxo contínuo de um fluido que compreende uma carga, sob pressão, na zona de mistura de um reator de coagulação para formar uma mistura coagulada;

- secar o coágulo obtido anteriormente, a fim de recuperar a primeira mistura mestre.

4. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de o elastômero diênico ser escolhido no grupo constituído pelos poli-butadienos, pela borracha natural, pelos poli-isoprenos de síntese, pelos copolímeros de butadieno, pelos copolímeros de isopreno e pelas misturas desses elastômeros.

5. Composição, de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato

de o elastômero diênico ser uma borracha natural.

6. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de a carga inorgânica ser uma sílica ou negro de fumo recoberto de sílica.

7. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de o teor de negro de fumo estar compreendido entre 30 e 80, de preferência, entre 40 e 70 e o teor de carga inorgânica estar compreendido entre 5 e 50 pce, de preferência, entre 10 e 30 pce.

8. Processo de preparação de uma composição compreendendo pelo menos um elastômero diênico e uma carga que compreende pelo menos um negro de fumo e uma carga inorgânica, ou seja, qualquer carga inorgânica ou mineral, qualquer que seja sua cor e sua origem em contraste ao negro de fumo, com um teor de carga inorgânica inferior ou igual a 50 partes em peso por cem partes de elastômero, assim como um sistema de reticulação, caracterizado por compreender as seguintes etapas:

- preparar uma primeira mistura mestre, compreendendo o elastômero diênico e o negro de fumo, essa primeira mistura mestre apresentando uma dispersão da carga na matriz elastomérica, tendo um valor Z superior ou igual a 90;

- incorporar a carga inorgânica, e outros constituintes da composição, com exceção do sistema de reticulação, à primeira mistura mestre em um misturador, malaxando termomecanicamente o todo até atingir uma temperatura máxima compreendida entre 130 e 200 °C;

- resfriar o conjunto a uma temperatura inferior a 100 °C;

- incorporar, em seguida, o sistema de reticulação;

- malaxar o todo até uma temperatura máxima inferior a 120 °C.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de a mistura mestre ser feita em fase líquida a partir de pelo menos um látex de elastômero e de uma dispersão de negro de fumo.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de a mistura mestre ser feita, de acordo com as seguintes etapas:

- alimentar um fluxo contínuo com um látex de elastômero diênico até uma zona de mistura de um reator de coagulação, definindo uma zona alongada de coagulação que se estende entre a zona de mistura e um orifício de saída;
- alimentar um fluxo contínuo com um fluido que compreende uma carga, sob pressão, na zona de mistura de um reator de coagulação para formar uma mistura coagulada;
- secar o coágulo obtido anteriormente, a fim de recuperar a primeira mistura mestre.

11. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 10, caracterizado pelo fato de o teor de negro de fumo estar compreendido entre 30 e 80, de preferência, entre 40 e 70 e o teor de carga inorgânica estar compreendido entre 5 e 50 pce.

12. Processo de preparação de uma composição de borracha à base de pelo menos um elastômero diênico, uma carga compreende pelo menos um negro de fumo e uma carga inorgânica, ou seja, qualquer carga inorgânica ou mineral, qualquer que seja sua cor e sua origem em contraste ao negro de fumo, com um teor de carga inorgânica inferior ou igual a 50 partes em peso por cem partes de elastômero, assim como um sistema de reticulação, caracterizado pelo fato de compreender as seguintes fases:

- preparo de uma primeira mistura mestre de elastômero diênico e negro de fumo realizado conforme as seguintes etapas:
 - alimentar um fluxo contínuo com um látex de elastômero diênico até uma zona de mistura de um reator de coagulação que define uma zona alongada de coagulação que se estende entre a zona de mistura e uma saída;
 - alimentar um fluxo contínuo com um fluido que compreende uma carga, sob pressão, na zona de mistura de um reator de coagulação para formar uma mistura coagulada;
 - secar o coagulado obtido anteriormente, a fim de recuperar a primeira mistura mestre;
- incorporação da carga inorgânica e de outros constituintes da

composição, com exceção do sistema de reticulação, à primeira mistura mestre obtida anteriormente, em um misturador, malaxando termomecanicamente o todo até atingir uma temperatura máxima compreendida entre 130 °C e 200 °C;

- resfriamento do conjunto a uma temperatura inferior a 100 °C;
- incorporação, em seguida, do sistema de reticulação;
- malaxagem do todo até uma temperatura máxima inferior a 120 °C.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de o elastômero diênico ser uma borracha natural.

14. Composição de borracha caracterizada pelo fato de ser obtida pelo processo do tipo definido em qualquer uma das reivindicações 8 a 13.

15. Pneumático ou produto semiacabado, caracterizado pelo fato de compreender pelo menos uma composição do tipo definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 7 ou 14.