



INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

(11) *Número de Publicação:* PT 97606 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 7)

C08L023/28 A B60C001/00 B

C08L023/28 C C08L015:00 C

C08K003:34 C

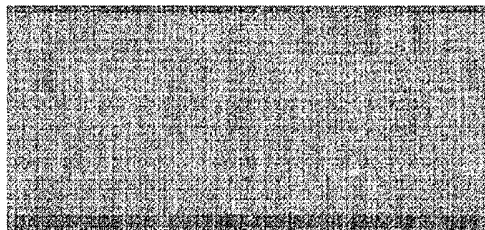
(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i> 1991.05.08	(73) <i>Titular(es):</i> RHÔNE-POULENC CHIMIE (DE BASE) 25, QUAI PAUL DOUMER 92408 COURBEVOIE FR
(30) <i>Prioridade:</i> 1990.05.11 FR 90 05887	
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1992.02.28	(72) <i>Inventor(es):</i> JEAN MACHURAT FR
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 04-Jan 2001.04.30	(74) <i>Mandatário(s):</i> ANTÓNIO LUÍS LOPES VIEIRA DE SAMPAIO RUA DE MIGUEL LUPÍ 16 R/C 1200 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES ELASTOMÉRICAS DE MATRIZ DE HALOGENOBUTILO REFORÇADA POR UMA CARGA MINERAL SILICIOSA UTILIZÁVEIS NA INDÚSTRIA DE PNEUMÁTICOS

(57) *Resumo:*

COMPOSIÇÕES ELASTOMÉRICAS; HALOGENOBUTILO; PNEUMÁTICOS



DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 97.606

REQUERENTE: RHÔNE-POULENC CHIMIE, francesa, com sede em
25, Quai Paul Doumer, 92408 Courbevoie Cedex,
França

EPÍGRAFE: "Processo para a preparação de composições elas
toméricas de matriz de halogenobutilo reforça-
da por uma carga mineral siliciosa utilizáveis
na indústria de pneumáticos"

INVENTORES: Jean Machurat,

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883.

França, 11 de Maio de 1990, sob o N.º.: 90 05887

5

RHÔNE-POULENC CHIMIE

**"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES ELASTOMÉRICAS DE MATRIZ
DE HALOGENOBUTILLO REFORÇADA POR UMA CARGA MINERAL SILICIOSA
UTILIZÁVEIS NA INDÚSTRIA DE PNEUMÁTICOS"**

A presente invenção diz respeito a composições elastoméricas de matriz de halogenobutilo reforçada por uma carga mineral siliciosa, que apresentam excelentes propriedades simultaneamente termomecânicas e de aderência.

A invenção refere-se também à utilização destas composições, em especial na indústria de pneumáticos, bem como a certos produtos susceptíveis de serem obtidos a partir desta última.

Sabe-se que os halogenobutilos são elastômeros que apresentam a particularidade interessante de serem muito impermeáveis ao ar e aos gases em geral.

Embora existam alguns elastômeros especiais que também apresentam esta característica, os halogenobutilos são os únicos que simultaneamente têm um preço aceitável e são compatíveis com outros elastômeros, em especial as borrachas naturais.

Nestas condições, as composições elastoméricas à base de halogenobutilos encontraram aplicações privilegiadas na indústria dos pneumáticos, quer para a fabricação de câmaras de ar quer para a produção de pneus ditos sem câmara de ar ou "Tubeless". Neste último caso, as composições de elastômeros são utilizadas sob a forma de folhas finas de revestimento (algumas décimas de milímetro), quer dizer como camada de estanqueidade das superfícies internas das carcaças dos pneus sem câmara de ar ("Tubeless").

Geralmente, estas composições contêm também cargas de reforço de que uma das funções principais é a melhoria das propriedades mecânicas do elastômero.

Deste modo, foi proposto utilizar como carga de reforço negro de fumo.

Todavia, as associações halogenobutilos/negro de fumo não são inteiramente satisfatórias devido ao facto principalmente de a resistência às solicitações dinâmicas, e, em especial, às solicitações flexão-extensão, destas misturas ser insuficiente quando elas são normalmente vulcanizadas. Para atenuar este inconveniente, geralmente sub-vulcanizam-se as misturas, mas neste caso elas apresentam uma deformação remanescente acentuada e originam aquecimentos elevados, sob solicitações dinâmicas.

É esta a razão pela a qual a utilização das sílicas como carga de reforço se revelou muito mais prometedora. Com efeito, contrariamente ao negro de fumo, as sílicas permitem obter simultaneamente uma resistência muito boa às solicitações do tipo flexão-extensão (conforme o caso, duas a três vezes superiores) e um aquecimento menor, inferior a cerca de 15° C a 20° C.

No entanto, as misturas de halogenobutilos/sílicas em si próprias não são ainda completamente satisfatórias, em especial no que se refere às suas propriedades de aderência em relação a certos outros elastômeros, como por exemplo as borrachas naturais. Com efeito, para se dispôr de um pneumático que apresente uma segurança perfeita, é necessário, entre outros, que a camada de estanqueidade aplicada sobre a superfície interna da carcaça pneumática adira perfeitamente por covulcanização a esta última.

É preciso em particular que quando se tenta separar as duas camadas (camada de estanqueidade-carcaça pneumática) por aplicação de uma força mecânica perpendicular à sua superfície de contacto, se obtém então uma ruptura e não um deslocamento, quer dizer, por outras palavras, que é necessário que as forças de aderência das duas camadas sejam superiores às forças de ruptura de uma das duas camadas.

Sob este ponto de vista, as composições de halogenobutilos/sílicas, como por outro lado as composições de halogenobutilos/negro de fumo, não são satisfatórias.

Existe portanto actualmente no estado da técnica uma grande necessidade de se poder dispôr de composições de elastômeros que apresentem, cumulativamente, muito boas propriedades simultaneamente termo-mecânicas e de estanqueidade, e também excelentes qualidades de aderência em relação aos elastômeros e, em especial, em relação a elastômeros naturais utilizados na indústria de pneumáticos (borrachas naturais).

Do ponto de vista prático, é evidentemente essencial que a melhoria procurada para uma ou outra destas propriedades não se faça em detrimento de uma ou de outras propriedades.

A presente invenção, no seu objectivo principal, visa a satisfação desta necessidade.

Mais particularmente, a presente invenção proporciona composições elastoméricas de matriz de halogenobutilo reforçada por uma carga mineral siliciosa e que é caracterizada pelo facto de conter também uma borracha natural epoxidada.

De um modo totalmente inesperado e surpreendente, constatou-se que as composições de acordo com a presente invenção

apresentam propriedades de coesão com as misturas das carcaças pneumáticas consideravelmente melhoradas.

A coesão na interface é tão forte que não há deslocamento das duas camadas mas sistematicamente ruptura ou clivagem ou rasgamento da camada de estanqueidade constituída pelas composições de acordo com a presente invenção. Por outro lado, não se constata nenhuma alteração notável das excelentes propriedades termo-mecânicas intrínsecas às misturas halogenobutilos/sílicas. Além disso, dado que a borracha natural epoxidada apresenta uma impermeabilidade inferior à dos halogenobutilos, poder-se-ia esperar uma perda de estanqueidade ao substituir o halogenobutilo por borracha natural epoxidada; de facto, isto não acontece e o nível de impermeabilidade é pelo menos mantido. Finalmente, constatou-se que incorporando borracha natural epoxidada se podia reduzir e mesmo suprimir a reversão das misturas à base de halogenobutilo.

Mas outras características e vantagens da presente invenção serão ainda melhor compreendidas a partir da leitura da descrição que se segue e dos exemplos concretos, mas não limitativos, destinados a ilustrar os seus diversos aspectos.

As Figuras 1 a 5 anexas à presente descrição ilustram o ensaio utilizado nos Exemplos para avaliar as propriedades de aderência das composições de acordo com a presente invenção.

Os elastômeros do tipo halogenobutilo são compostos bem conhecidos e extremamente vulgares no comércio. Lembrar-se-á aqui simplesmente que se trata de copolímeros de isobuteno-isopreno halogenados, utilizados há ~~muito tempo~~ na indústria de pneumáticos, principalmente pela sua muito fraca permeabilidade aos gases. Estes produtos são elastômeros vulcanizáveis cujo peso molecular médio em peso está compreendido entre 100 000 e 500 000 e cujo grau de insaturação (introduzido pelo monômero isopreno) pode estar compreendido entre 0,1 % e 5 % molar. (Sobre este assunto ver em especial a obra de J. A. BRYDSON, Rubbery Materials and their Compounds, Nova Iorque, Elsevier Applied Science, 1988, citado aqui a título de referência não limitativa).

Os halogenobutilos que são particularmente adequados para a presente invenção são o clorobutilo e o bromobutilo. Eventualmente podem-se utilizar misturas destes. De acordo com um modo particularmente preferido de realização da presente invenção utiliza-se o bromobutilo.

As borrachas naturais epoxidadas (a seguir designadas mais simplesmente ENR) são igualmente produtos bem conhecidos em si e disponíveis no comércio. O seu grau de epoxidação pode variar entre limites muito afastados, conforme o maior ou menor grau da reacção de epoxidação a que se submete a borracha natural (sobre este assunto ver em especial a obra de J. A.

BRYDSON citada antes, e aqui citada de novo a título de referência não limitativa). De acordo com a presente invenção, podem utilizar-se ENR que apresentem graus de epoxidação compreendidos, em especial, entre 25 % e 75 % molar. De acordo com um modo particularmente vantajoso de realização da invenção, utilizam-se de preferência ENR que apresentem um grau de epoxidação situado nas vizinhanças de 50 % molar.

De acordo com a invenção, as proporções de ENR na matriz polimérica podem variar entre limites afastados. Mais particularmente, para 100 partes em peso de polímeros (halogeno-butilo+ENR) pode utilizar-se 1 a 50 partes em peso de ENR e de preferência 2 a 30 partes em peso. Proporções muito pequenas de ENR, quer dizer inferiores a cerca de 1 parte em peso, não proporcionam melhorias significativas no que se refere às propriedades de aderência e proporções demasiado elevadas de ENR podem então reduzir ou fazer perder uma parte das propriedades da composição, em especial a estanqueidade aos gases.

De acordo com um modo particularmente preferido de realização da invenção, utiliza-se uma relação óptima halogeno-butilo/ENR compreendida entre 95/5 e 85/15, expressa em partes em peso.

A carga mineral siliciosa utilizada nas composições de acordo com a presente invenção pode ser natural ou sintética.

Evidentemente que pode ser constituída por misturas de produtos siliciosos naturais e/ou sintéticos. Normalmente apresenta-se sob uma forma pulverulenta (pós, granulados, micro-pérolas) cuja granulometria média pode variar entre alguns milímetros.

Como é evidente, podem também aplicar-se vantajosamente no âmbito da presente invenção outros critérios de selecção, muito habituais e bem conhecidos dos especialistas na matéria no domínio do reforço de elastómeros por cargas siliciosas. Assim procurar-se-á utilizar os produtos que são mais particularmente adaptados à obtenção de elevadas propriedades mecânicas e isto em função, em especial, da sua aptidão para formar na matriz elastomérica uma dispersão estável e homogênea. Estes critérios baseiam-se classicamente, e de modo não limitativo, na superfície específica, volume poroso, distribuição do volume poroso, morfologia, endurecimento em óleo ("prise en huile"), perda ao fogo, recuperação em água ("reprise en eau"), etc., dos produtos a utilizar. Nesta descrição não se apresentarão pormenores sobre todos estes critérios, dado que são já bem conhecidos.

Entre os produtos siliciosos naturais, podem referir-se a título de exemplos as sílicas naturais, os caulinos e os talcos.

Mais particularmente, a presente invenção refere-se aos produtos siliciosos de síntese, como, por exemplo, as sílicas de pirogenação, os geles de sílica, as sílicas de precipitação ou

ainda os silicatos metálicos obtidos por precipitação. Todos estes produtos estão disponíveis no mercado, sendo obtidos mediante processos bem conhecidos.

Assim, os silicatos metálicos podem ser obtidos em especial mediante reacção entre um silicato alcalino, por exemplo silicato de sódio, e um sal metálico, como por exemplo o sulfato de alumina. Como silicatos metálicos podem referir-se mais particularmente os silico-aluminatos de sódio.

É particularmente apropriada para a presente invenção uma gama extensa de silicatos metálicos comercializados pela Firma RHÔNE-POULENC sob a marca comercial TIXOLEX[®].

As sílicas de pirogenação podem ser obtidas, por exemplo, mediante hidrólise do tetracloreto de silício numa chama de alta temperatura (1000° C) ou ainda pelo processo dito de arco eléctrico. Estes produtos são comercializados, em especial, pela Firma DEGUSSA sob a marca comercial AEROSIL[®], ou pela Firma CABOT sob a marca comercial CABOSIL[®].

As sílicas obtidas por via húmida (geles de sílicas, sílicas precipitadas) são geralmente preparadas mediante reacção de um silicato alcalino com um ácido tal como o ácido clorídrico, o ácido sulfúrico ou o ácido carbónico.

A reacção pode ser efectuada de um modo qualquer (adição de ácido ao fundo de uma cuba de silicato, adição simultânea total ou parcial de ácido e de silicato ao fundo de cuba de água ou de soluções de silicato, etc.).

Classicamente distinguem-se as sílicas de precipitação dos geles de sílica de acordo com os critérios habituais e conhecidos, por exemplo, considerando, em especial que as sílicas precipitadas apresentam uma distribuição de poros muito dispersa devido a uma estrutura descontínua, apresentando os geles pelo contrário uma estrutura tridimensional contínua. As sílicas de precipitação são precipitadas geralmente a um pH próximo de 7 ou a um pH básico, sendo os geles obtidos a um pH habitualmente ácido ou muito ácido. As sílicas preparadas por via húmida apresentam a vantagem de terem um custo muito menor ao das sílicas preparadas por via térmica.

As sílicas de precipitação são particularmente apropriadas para a preparação das composições da presente invenção. A título de exemplo, podem utilizar-se sílicas precipitadas tendo, após secagem, uma superfície BET de acordo com a norma NFX 11 - 622 (3,3) geralmente no máximo de $400 \text{ m}^2/\text{g}$ e de preferência compreendida entre 50 e $250 \text{ m}^2/\text{g}$. Estas sílicas podem também apresentar absorções de óleo ("prises d'huile"), de acordo com a norma NFT 30-022 (Março de 1953) utilizando o ftalato de dioctilo, que podem estar compreendidas entre 50 e $400 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$.

A firma RHÔNE-POULENC comercializa sob a marca comercial ZEOZIL[®] uma larga gama de sílicas precipitadas que são particularmente apropriadas para a presente invenção.

A proporção de carga siliciosa na matriz elastomérica pode variar entre limites afastados. Em particular, para 100 partes em peso de matéria polimérica (halogenobutilo + ENR) pode utilizar-se 1 a 100 partes em peso de carga siliciosa. De acordo com um modo preferido de realização da presente invenção, utilizam-se 20 a 70 partes em peso de carga mineral por 100 partes em peso de polímeros.

Como é evidente, juntamente com as cargas minerais siliciosas referidas antes, é igualmente possível incorporar na matriz elastomérica, e isto sem afastamento do espírito da presente invenção, certas quantidades de outras cargas, tais como, por exemplo, negro de fumo ou greda, devendo estas quantidades no entanto ser pequenas relativamente à proporção da carga siliciosa.

Por outro lado, sendo as composições da presente invenção mais particularmente destinadas à preparação de camadas de revestimentos estanques para pneumáticos, elas podem evidentemente conter ainda diversos aditivos destinados a auxiliar a sua conformação, em especial sob a forma de folhas finas. Estes aditivos de conformação, tais como, por exemplo, plastificantes, lubrificantes e outros, são bem conhecidos dos especialistas das

operações clássicas de conformação de elastômeros, não sendo portanto necessário a sua exposição em pormenor para as necessidades da presente invenção.

Além disso, ainda sob o ponto de vista da aplicação nos pneumáticos (à qual aliás não é limitada a presente invenção), as composições da invenção podem conter diversos produtos auxiliares da vulcanização (vulcanização com enxofre, com óxidos metálicos ou com peróxidos), como, por exemplo, activadores e/ou aceleradores de reticulação. São ainda considerações clássicas e habituais no domínio da vulcanização de elastômeros.

É igualmente possível incorporar nas composições da presente invenção agentes ditos de acoplamento, cuja função principal é melhorar as ligações cargas-elastômeros, e isto com o objectivo de aumentar as propriedades mecânicas dos vulcanizados (ver por exemplo os pedidos de patente de invenção francesa Nº 2 476 666 e 2 571 721 em nome da requerente, aqui referidos a título de referências não limitativos).

Finalmente, e ainda sem afastamento do âmbito da presente invenção, as composições podem também conter outros ingredientes diversos e clássicos, tais como, por exemplo, agentes protectores contra o envelhecimento ou ainda corantes orgânicos ou minerais, não sendo esta lista evidentemente limitativa.

As composições de acordo com a presente invenção, tais como se definiram antes, podem ser preparadas por qualquer procedimento já conhecido. Os elementos que fazem parte da composição podem ser postos em contacto em conjunto ou separadamente. Neste último caso, é preferível preparar à parte uma mistura de halogenobutilo/carga e uma mistura de ENR/carga, e depois juntá-las nas proporções óptimas pretendidas. É importante que a operação de mistura permita associar intimamente todos os componentes da formulação e isto a fim de se obter uma composição tão homogênea quanto possível. Esta operação pode ser efectuada, por exemplo, em malaxadores industriais de tipos internos ou ainda de cilindros (ditos abertos).

As composições assim obtidas (misturas cruas) podem então ser pré-formadas mediante corte, calandragem, extrusão, enrolamento, etc., e depois serem vulcanizadas quer directamente (banho de sal, tunel, etc.) ou em moldes sob uma prensa, até à obtenção de um artigo manufacturado que apresente as propriedades mecânicas apropriadas para a aplicação pretendida.

Tal como se referiu antes, as composições da presente invenção têm uma aplicação particularmente útil na fabricação de camadas finas, ou folhas, destinadas a assegurar um revestimento estanque e altamente resistente sobre a superfície exterior das carcaças de pneumáticos de elastómeros sintéticos ou naturais, de preferência de borracha natural. Neste caso, aplicam-se as compo-

sições da presente invenção, que foram previamente postas sob a forma de folhas finas, sobre a superfície exterior da carcaça do pneumático ainda não vulcanizada (por superfície exterior da carcaça, quer dizer a superfície interior do pneumático, designa-se evidentemente a superfície destinada a ficar virada para a jante da roda), e depois procede-se à co-vulcanização num molde e sob a acção de uma prensa das partes que constituem o pneumático, de modo a obter finalmente um pneumático vulcanizado revestido na sua superfície interior por uma camada elastomérica simultaneamente perfeitamente colada, perfeitamente estanque e com elevadas propriedades termomecânicas.

Em seguida apresentam-se exemplos para ilustrar a presente invenção. Nestes exemplos, o bromobutilo e a borracha natural epoxidada utilizados foram por simplicidade designados, respectivamente, BBR e ENR.

EXEMPLOS

I. Preparação das formulações

Para efectuar os ensaios, preparam-se diversas amostras de modo a obter as seguintes formulações (de acordo com a presente invenção e comparativas) :

- formulações do tipo BBR/carga(s) :

- . BBR/sílica (F1)
- . BBR/negro de fumo (F10)

- formulações do tipo BBR/ENR/carga(s) :

- . BBR/ENR/sílica (F2, F3, F4, F8, F9)
- . BBR/ENR/sílica + talco (F5)
- . BBR/ENR/sílica + caulino (F6)
- . BBR/ENR/sílica + alumino-silicato de sódio (F7)
- . BBR/ENR/negro de fumo (F11)

As formulações do tipo BBR/ENR/carga(s) são preparadas de acordo com uma técnica que consiste em malaxar, em determinadas proporções, duas misturas de base, quer dizer uma primeira mistura de base BBR/carga e uma segunda mistura de base ENR/carga, cujas composições e modos operatórios de utilização se apresentam a seguir.

Para preparar estas formulações utilizam-se :

- (i) um BBR com 2 % de insaturação
- (ii) uma ENR epoxidada a 50 % molar (poli-isopreno natural epoxidado)

- (iii) uma sílica ZEOSIL⁸⁵ (sílica precipitada sintética de superfície específica BET de 80 m²/g)
- (iv) um negro de fumo N 762 (superfície específica CTAB de 35 m²/g e absorção de óleo DBP de 65 ml/100 g)
- (vi) um talco (silicato natural de magnésio micronizado)
- (vii) um caulino (silicato natural de alumínio micronizado)
- (viii) um alumínio-silicato de sódio sintético TIXOLEX 15 (superfície específica BET de 80 m²/g).

Em tudo o que se segue, as quantidades de produtos utilizadas são expressas em partes em peso.

A. PREPARAÇÃO E COMPOSIÇÕES DAS MISTURAS DE BASE BBR/CARGA
(Quadro A : misturas de base A₁ e A₂)

QUADRO A

Identificação	A1	A2
BBR	100,0	100,0
Sílica	60,0	-
Negro de fumo	-	60,0
Ácido esteárico	1,0	1,0
Óleo SUNPAR 2280 (1)	15,0	15,0
NORSOLENE SP.80 (2)	4,0	4,0
ZnO	4,5	4,5
Enxofre	0,5	0,5
MBTS (3)	2,0	2,0
MgO	1,5	-
Agente de acoplamento (4)	3,0	-
Polietilenoglicol	3,5	-

(1) óleo parafínico

(2) resina termoplástica de hidrocarbonato de tipo aromático e de fraca insaturação olefínica

(3) dissulfureto de benzotiazil

(4) aminossilano do tipo A 1100

Estas composições preparam-se do seguinte modo: num primeiro passo efectua-se a malaxagem a uma temperatura compreendida entre 80° C e 90° C num malaxador de tipo interno, de todos os componentes com excepção do enxofre e do ZnO, até se obter uma mistura bem homogênea, e, num segundo passo, efectua-se a malaxagem à temperatura de 40° C da mistura obtida antes com o enxofre e com ZnO, sempre num malaxador de tipo interno.

B. PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES DAS MISTURAS DE BASE ENR/CARGA
(Quadro B : misturas de base B1 a B5)

QUADRO B

Identificação	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5
ENR	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Sílica	60,0	-	-	-	-
Negro de fumo	-	60,0	-	-	-
Talco	-	-	60,0	-	-
Caulino	-	-	-	60,0	-
Aluminossilicato	-	-	-	-	60,0
Óleo SUPAR 2280	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
ZnO	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Ácido esteárico	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Enxofre	1,5	1,5	1,5	3,5	3,5
Agente de acoplamento	1,8	-	0,9	0,9	0,9
Polietilenoglicol	1,8	-	0,9	0,9	0,9
Acelerador	2,0	1,2	1,2	1,2	1,2

Preparam-se estas composições do seguinte modo: num primeiro passo, efectua-se a malaxagem a uma temperatura compreendida entre 140°C e 150°C , num malaxador do tipo interno, de todos os componentes com excepção do enxofre, do acelerador e do agente de acoplamento, até se obter uma mistura bem homogênea, e, num segundo passo, efectua-se a malaxagem a uma temperatura de cerca de 100°C da mistura obtida antes com o enxofre, o acelerador e, se for o caso, com o agente de acoplamento, sempre num malaxador do tipo interno.

C. PREPARAÇÃO E COMPOSIÇÕES DAS FORMULAÇÕES FINAIS

Associam-se as diversas misturas de base BBR/carga (A1 e A2) e ENR/carga (B1 a B5) por uma nova operação de malaxagem (malaxador de tipo interno) isto de acordo com as relações BBR/ENR seguintes : 99/1; 99/5; 90/10; 80/20 e 70/30.

Estas relações são expressas em partes em peso por 100 partes em peso de polímeros (BBR + ENR).

Todos os outros componentes estão presentes nas misturas finais de acordo com estas relações e as suas proporções respectivas nas misturas de base. No Quadro I apresentado a seguir, indicam-se todas as formulações finais; indicam-se também neste Quadro a partir de que misturas de base essas formulações são obtidas.

II. Resultados dos ensaios

A. No Quadro I apresentam-se as características reológicas e as propriedades mecânicas dos vulcanizados.

As medidas reológicas são efectuadas à temperatura de 170° C utilizando um reómetro MONSANTO RH 100S.

Efectua-se a vulcanização aquecendo as composições à temperatura de 170° C durante 25 minutos.

Deve notar-se que a viscosidade (binário mini) das misturas reforçadas com uma carga siliciosa é superior às das misturas carregadas com negro de fumo, mas que a introdução de ENR nas primeiras não origina qualquer modificação. Além disso, o nível de reticulação (delta-binário) das misturas BBR/ENR/carga siliciosa permanece sensivelmente constante quando se aumenta a proporção de ENR.

Pelo contrário, para as misturas reforçadas com negro de fumo, o grau de reticulação aumenta consideravelmente, levando a um acréscimo muito significativo da rigidez dos vulcanizados (mais de 20 pontos de dureza e mais de 100 % do módulo), o que é desfavorável relativamente à resistência da flexão destes vulcanizados.

Deve notar-se igualmente a diminuição e mesmo a supressão do fenómeno de reversão das misturas BBR/carga siliciosa quando a proporção de ENR aumenta. Este resultado é tanto mais surpreendente quanto uma mistura ENR/sílica numa relação de 100/60 (partes em peso) apresenta uma reversão muito forte igual a - 25. Pelo contrário, a mistura BBR/negro de fumo apresenta reversão e esta reversão agrava-se na presença de ENR.

Finalmente deverá também notar-se que as propriedades mecânicas (em especial a resistência à ruptura) das misturas BBR/carga siliciosa são excelentes, superiores às obtidas com o negro de fumo, e que a introdução de ENR nas primeiras não implica qualquer modificação sensível.

B. No Quadro II apresentam-se as propriedades de aderência e de permeabilidade das formulações 1 a 11.

Para efectuar o ensaio de aderência, procede-se do modo que se descreve a seguir (Figura 1). Efectua-se a co-vulcanização sob uma prensa (25 mm à temperatura de 170^o C) de folhas calandradas (1) de 1 mm de espessura obtidas a partir das formulações F1 a F11, com folhas (2) de 4 mm de espessura obtidas a partir de duas formulações típicas à base de borracha natural para carcaça de pneumático: uma é uma borracha natural reforçada com negro de fumo (C1), a outra reforçada com sílica (C2).

Coloca-se uma camada intercalar (3) entre as duas folhas para poder mais facilmente proceder em seguida ao teste de descolagem.

No conjunto co-vulcanizado, destacam-se a seguir amostras e determina-se o grau de aderência das duas camadas de acordo com a técnica que consiste em aplicar uma força mecânica perpendicular à sua superfície de contacto (Figura 2).

O grau de aderência é determinado de dois modos :

- qualitativamente, por observação quer de uma descolagem (Figura 3) quer de uma clivagem (Figura 4), ou ainda de uma ruptura (Figura 5) das amostras;
- quantitativamente, por medida do índice energético de aderência, expresso em Joules/m^2 (determinado com o auxílio de um dinamómetro por integração da curva Força-Alongamento). quanto mais elevado for este índice melhor é a aderência.

Os resultados que se apresentam no Quadro II tornam claramente evidente o efeito benéfico proporcionado pela introdução de ENR nas composições BBR/carga siliciosa.

Pode notar-se para a formulação F11 que contém negro de fumo, uma certa melhoria da aderência mas unicamente na carcaça de tipo borracha natural reforçada com sílica.

O coeficiente de permeabilidade, expresso em $\text{m}^2/\text{Pa.s}$, é medido a volume constante de acordo com a norma NF 46037. Deve notar-se que a impermeabilidade das formulações F2 a F9 é pelo menos conservada relativamente à formulação F1 sem ENR.

Isto é tanto mais surpreendente quanto uma mistura do tipo ENR/sílica com uma relação 100/60 (partes em peso) tem uma permeabilidade elevada igual a $3,44 \text{ m}^2/\text{Pa.s}$.

QUADRO I

FORMULAÇÕES	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11
Teor de BBR	100	99	95	90	90	90	90	80	70	100	90
Teor de ENR	0	1	5	10	10	10	10	20	30	0	10
Natureza da carga	sfílica	sfílica	sfílica	sfílica	sfílica + talco	sfílica + caulino	sfílica + aluminosil	sfílica	sfílica	negro de fumo	negro de fumo
Obtenção	A1	A1 + B1	A1 + B1	A1 + B1	A1 + B3	A1 + B4	A1 + B5	A1 + B1	A1 + B1	A2	A2 + B2
<u>Reologia</u>											
. binário mini	14,5	13,5	14	14	13,5	14	15	14	13,5	10	9,5
. binário delta	23	23	21	21	21	20	20	23	24,5	18,5	30
. reversão 120 mn	- 3	- 2	- 0,5	0	0	0	0	0	0	- 3,5	- 5
<u>Propriedades mecânicas</u>											
. dureza SH.A	43	44	44	44	44	43	43	45	45	45	66
. módulo 100 MPa	1,25	1,4	1,25	1,4	1,45	1,4	1,5	1,65	1,75	1,2	2,9
. módulo 300 MPa	6,55	7,05	6,4	6,8	6,1	6,2	6,7	7,2	7,5	3,7	7,4
. resistência à ruptura (MPa)	13,8	13,2	12,9	12,5	12,2	12,2	12,0	12,7	13,2	10,6	11,0
. alongamento à ruptura %	566	514	536	507	536	525	499	497	510	781	523

QUADRO II

FORMULAÇÕES	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11
Índice energético de aderência a ² carcaça C1 (J/m ²)	15 D	28 D(+)	40 C	53 R	28 C	24 C	50 R(-)	52 R	50 R	38 D	23 D
Índice energético de aderência a ² carcaça C2 (J/m ²)	15 D	17 D(+)	59 R	57 R	26 C	31 C	48 C(+)	58 R	47 R(-)	24 C	45 C(+)
Coeficiente de permeabilidade (m ² /Pa.s)	2,42	2,24	2,36	2,22	1,76	2,06	2,22	2,17	2,32	1,70	1,75

D = descolamento C = Clivagem R = Ruptura

Os sinais (+) ou (-) indicam um descolamento, uma clivagem ou uma ruptura mais ou menos pronunciados.

117

REIVINDICAÇÕES

1. – Composição elastomérica de matriz de halogenobutilo reforçada por uma carga mineral siliciosa, caracterizada pelo facto de compreender também uma borracha natural epoxidada (ENR).

2. – Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo facto de compreender entre 1 e 50 partes em peso de ENR por 100 partes em peso de polímeros.

3. – Composição de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo facto de compreender 2 a 30 partes em peso de ENR.

4. – Composição de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo facto de compreender 5 a 15 partes em peso de ENR.

5. – Composição de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, caracterizada pelo facto de se escolher o referido halogenobutilo de entre o grupo constituído pelo clorobutilo e pelo bromobutilo.

6. – Composição de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo facto de o referido halogenobutilo ser o bromobutilo.

7. – Composição de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, caracterizada pelo facto de a referida carga mineral siliciosa ser de tipo natural e/ou sintético.

.../...

157 2

8. – Composição de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo facto de a carga siliciosa ser de tipo sintético e ser escolhida, só ou em mistura, de entre o grupo constituído pelas sílicas pirogenadas, as sílicas de precipitação, os geles de sílicas e os silicatos metálicos de precipitação.

9. – Composição de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo facto de a referida carga siliciosa ser uma sílica de precipitação.

10. – Composição de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, caracterizada pelo facto de compreender 1 a 100 partes em peso de carga siliciosa por 100 partes em peso de polímeros.

11. – Composição de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo facto de compreender 20 a 70 partes em peso de carga siliciosa.

12. – Composição de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, caracterizada pelo facto de se apresentar sob a forma de folhas finas.

13. – Composição de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, caracterizada pelo facto de se encontrar no estado de vulcanizado.

14. – Utilização de uma composição de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, caracterizada pelo facto de se aplicar ao revestimento estanque e resistente de elastómeros naturais e/ou sintéticos, em especial da borracha natural.

15.- Utilização de acordo com a reivindicação 14, caracterizada por se destinar mais particularmente ao revestimento das superfícies internas de pneumáticos.

16. – Processo para a preparação de um pneumático estanque aos gases, do tipo que consiste em revestir a superfície exterior de uma carcaça pneumática com uma camada elastomérica de estanqueidade e depois co-vulcanizar o conjunto, caracterizado pelo facto de se utilizar, a título de camada elastomérica de estanqueidade, uma composição de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 2.

17. – Pneumático estanque aos gases, do tipo que compreende uma carcaça pneumática revestida sobre a sua superfície exterior com uma camada elastomérica de estanqueidade, caracterizado pelo facto de a referida camada elastomérica ser constituída por uma composição de acordo com a reivindicação 13.

Lisboa, 4 de Abril de 2001

fs/rhone1

 Agente Oficial da Propriedade Industrial

António L. de Sampaio

ANTÓNIO L. DE SAMPAIO

A. O. P. I.

Rua do Miguel Lupi, 16, r/c
1200 LISBOA

R E S U M O

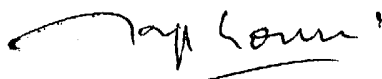
"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES ELASTOMÉRICAS DE MATRIZ DE HALOGENOBUTILITO REFORÇADA POR UMA CARGA MINERAL SILICIOSA UTILIZÁVEIS NA INDÚSTRIA DE PNEUMÁTICOS"

Descreve-se um processo para a preparação de composições elastoméricas de matriz de halogenobutilito reforçadas por uma carga mineral siliciosa e contendo também uma borracha natural epoxidada (ENR), que consiste em misturar intimamente os componentes nas proporções óptimas pretendidas.

Estas composições apresentam excelentes propriedades tanto termomecânicas como de aderência, em especial em comparação com as borrachas naturais. Podem ser utilizadas para a fabricação de pneumáticos estanques de tipo sem câmara de ar ("Tubeless").

Lisboa, 8 de Maio de 1991

• Agente Oficial do Instituto de Inventiva

 J. J. Loureiro