



INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

(11) Número de Publicação: **PT 1551912 E**

(51) Classificação Internacional:
C08K 3/34 (2006.01) **C08K 3/36** (2006.01)

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: 2003.05.22	(73) Titular(es): ELKEM AS	
(30) Prioridade(s): 2002.06.07 NO 2002270	HOFFSVEIEN 65 B 0377 OSLO	NO
(43) Data de publicação do pedido: 2005.07.13	(72) Inventor(es): GERD SCHMAUCKS	NO
(45) Data e BPI da concessão: 2006.11.02 001/2007	(74) Mandatário: ANTÓNIO JOÃO COIMBRA DA CUNHA FERREIRA R DAS FLORES 74 4 AND 1249-235 LISBOA	PT

(54) Epígrafe: **COMPOSIÇÕES DE RESINA ELASTOMÉRICA**

(57) Resumo:

RESUMO

"Composições de resina elastomérica"

O presente invento refere-se a compostos elastoméricos que possuem um elevado teor de cargas contendo adicionalmente de 1 a 400% em peso da resina de micro-sílica como modificador para melhorar a capacidade de processamento. Para além disto, o invento refere-se a um processo para a produção de compostos elastoméricos que possuem um elevado teor de cargas, em que a microsilica é adicionada aos compostos elastoméricos numa quantidade de 1 a 400% em peso de resina como modificador para melhorar a capacidade de processamento.

DESCRIÇÃO

"Composições de resina elastomérica"

Campo técnico

O presente invento refere-se a novas e melhoradas composições de resina e, mais particularmente, a resinas elastoméricas com elevados teores de cargas que têm uma elevada capacidade de processamento. O processo para produzir estas novas e melhoradas composições elastoméricas é também descrito. O invento refere-se ainda a resinas elastoméricas com uma melhor capacidade de retardamento da propagação da chama.

Antecedentes técnicos

É bem conhecida a produção de compostos elastoméricos tais como os utilizados em vedantes, juntas, pneus, cabos e outros artigos feitos de borracha utilizando ingredientes tais como cargas, plastificantes, antioxidantes, agentes de cura e outros. Todos estes ingredientes do composto são utilizados para conferirem certas propriedades ao artigo final ou são necessários durante a produção. Mas algumas destas substâncias influenciam-se umas às outras, conduzindo a efeitos prejudiciais nas propriedades ou no comportamento de processamento. As cargas funcionais, por exemplo, alguns negros de fumo e sílicas precipitadas, são utilizadas para melhorar a dureza, a resistência à tracção, a resistência ao tratamento e outras propriedades desejadas, mas estas também aumentam, especialmente com altos teores de cargas, a viscosidade do composto conduzindo a uma baixa capacidade de processamento e segurança de carbonização. Isto tem que ser equilibrado pela incorporação de plastificantes e/ou auxiliares de processamento. Os plastificantes e auxiliares de processamento têm, contudo, uma influência negativa nas propriedades físicas, incluindo o desempenho ao fogo e estes podem "entumecer". Até agora não é conhecido nenhum material que possa ultrapassar as dificuldades de processamento das composições de resinas elastoméricas com um elevado teor de carga, mantendo ainda as desejadas propriedades físicas.

É muito difícil dar uma definição precisa de "alto teor de carga" dado que depende muito do polímero utilizado e da aplicação do composto final. Contudo, geralmente, se o teor de carga de um composto elastomérico altamente carregado for aumentado, a viscosidade aumentará até um nível em que a capacidade de processamento dos compostos será fortemente reduzida. A quantidade de cargas em resinas altamente carregadas pode, deste modo, depender do polímero, variando de cerca de 15 até cerca de 500% em peso da resina.

É conhecida a utilização de micro-sílica como carga semi-reforçante em elastómeros substituindo, por exemplo, cargas de negro de fumo MT (meio térmico) ou de silicato de cálcio. Nestas circunstâncias tem sido sempre utilizada micro-sílica como substituição para se obter um elastómero menos caro possuindo a mesma resistência. Deste modo o teor de carga total nunca foi aumentado quando se utiliza a micro-sílica como agente semi-reforçante.

Divulgação do invento

É um objecto do presente invento proporcionar um composto elastomérico altamente carregado com uma baixa viscosidade para originar uma boa capacidade de processamento sem reduzir o teor de cargas e sem influenciar negativamente as propriedades físicas dos compostos elastoméricos. Nalgumas circunstâncias o teor de carga pode ser mesmo aumentado sem se aumentar a viscosidade e sem influenciar negativamente as propriedades físicas. É ainda um objectivo proporcionar compostos elastoméricos que possuam uma melhor capacidade de retardamento da propagação da chama.

De acordo com um aspecto, o presente invento refere-se a compostos elastoméricos possuindo um elevado teor de cargas, sendo os compostos elastoméricos caracterizados por conterem adicionalmente de 1 a 400% em peso da resina de micro-sílica como modificador para melhorar a capacidade de processamento.

De acordo com uma concretização preferida, os compostos elastoméricos contêm de 5 a 300% em peso da resina de micro-sílica.

Muito preferencialmente, os compostos elastoméricos contêm de 10 a 150% em peso da resina de micro-sílica.

De acordo com outro aspecto, o presente invento refere-se a um processo de produção de compostos elastoméricos altamente carregados possuindo um elevado teor de cargas, sendo o processo caracterizado por a micro-sílica ser adicionada aos compostos elastoméricos numa quantidade de 1 a 400% em peso da resina para melhorar a capacidade de processamento.

De acordo com uma concretização preferida, a micro-sílica é adicionada aos compostos elastoméricos numa quantidade de 5 a 300% em peso da resina.

Para melhores resultados, a micro-sílica é adicionada aos compostos elastoméricos numa quantidade de 10 a 150% em peso da resina.

O termo micro-sílica utilizado nesta descrição e reivindicações deste pedido de patente é SiO_2 amorfa sob a forma de partículas obtida a partir de um processo em que a sílica (quartzo) é reduzida a SiO gasoso e o produto de redução é oxidado em fase de vapor a uma forma de sílica amorfa. A micro-sílica pode conter, pelo menos, 70% em peso de sílica (SiO_2) e possui uma massa volúmica de 2,1-2,3 g/cm³ e uma área superficial de 15-40 m²/g. As partículas primárias são substancialmente esféricas e possuem uma dimensão média de cerca de 0,15 µm. A micro-sílica é, preferencialmente, obtida como co-produto na produção de silício ou de ligas de silício em fornos de redução eléctricos. Nestes processos são formadas grandes quantidades de micro-sílica. A micro-sílica é recuperada de maneira convencional utilizando filtros de saco ou outros dispositivos de recolha.

Verificou-se surpreendentemente que os compostos elastoméricos de acordo com o presente invento possuem uma baixa viscosidade e boas propriedades de processamento e comparação com os compostos elastoméricos que possuam o mesmo elevado teor de cargas, mas que não contenham micro-sílica. Verificou-se ainda que a adição de micro-sílica aos compostos elastoméricos que possuam um elevado teor de cargas pode ser

utilizada em todos os tipos de tecnologias de reticulação e não diminui a taxa de reticulação em compostos curados com enxofre como outros materiais siliciosos, tais como a sílica precipitada. Para compostos elastoméricos contendo outras cargas tipo sílica e agentes de ligação de silano, não é necessário um aumento da dosagem de silano para fins de ligação. Deste modo, adicionalmente, ao atingirem-se elevados teores de carga que não eram possíveis até agora, o presente invento também permite poupanças noutros ingredientes do composto e em custos de processamento devido a melhores características de fluidez dos compostos elastoméricos. Para além disso a deformação por compressão nos compostos elastoméricos altamente carregados é melhorada.

Verificou-se também surpreendentemente que nos compostos elastoméricos retardadores da propagação da chama carregados com tri-hidrato de alumínio e/ou hidróxido de magnésio, a adição de micro-sílica a tais compostos elastoméricos resulta num maior índice de oxigénio limitante (LOI) e forma-se uma carbonização estável quando os compostos elastoméricos carregados com tri-hidrato de alumínio e/ou hidróxido de magnésio são queimados.

Os compostos elastoméricos de acordo com o invento incluem compostos com base em elastómeros naturais tais como a borracha natural (NR), a borracha de etileno-propileno-dieno (EPM ou EPDM), a borracha de estireno-butadieno (SBR), a borracha de acrilonitrilo-butadieno (NBR), a borracha de policloropreno (PCP), polímeros especiais, tais como a borracha de acrilato e o copolímero de etinelo-acetato de vinilo e outros e misturas destes e também compostos com base em misturas de elastómeros com termoplásticos, os designados elastómeros termoplásticos e um processo para a produção destas composições de polímeros.

O termo elastómero inclui não apenas materiais elastoméricos tradicionais, tais como a borracha natural ou polímeros sintéticos tipo borracha, como também misturas destes e elastómeros termoplásticos.

A produção de compostos elastoméricos pode ser feita utilizando processos convencionais e equipamento tal como um

moinho aberto, misturadores internos de todos os tipos e misturadores contínuos do tipo extrusores de parafuso sem-fim único ou duplo.

O processamento dos compostos elastoméricos contendo o modificador pode ser feito utilizando processos convencionais, incluindo mas não restringidos a extrusão, moldação por compressão, moldação por injeção e outros.

Descrição detalhada do invento

Exemplo 1

30 partes por 100 partes da resina (phr) de micro-sílica foi adicionado a uma formulação à base de borracha de EPDM contendo 140 phr de argila calcinada em conjunto com antioxidantes, plastificante e um sistema de cura de peróxido. A mistura do composto foi realizada num misturador interno e as amostras para ensaio foram curadas numa prensa a 180°C durante 20 minutos. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 1. Para fins de comparação a borracha de EPDM sem micro-sílica foi testada da mesma maneira que o composto de acordo com o invento. Os testes foram realizados de acordo com as seguintes especificações: Teste de tracção: S2 DIN 53504, resistência ao rasgamento (propagação do rasgamento) BS 6469.

Tabela 1

	Arte precedente	Invento
Propriedade medida	Borracha de EPDM com 140 phr de carga de argila calcinada	Borracha de EPDM com 140 phr de carga de argila calcinada e 30 phr de micro-sílica
Viscosidade de Mooney @ 130°C	45	47
Resistência à tracção, MPa	7,8	8,4
Alongamento à rotura, %	283	276
Resistência ao rasgamento, N/mm	2,0	2,8
Deformação por compressão (10 min @ 200°C) em %	16,6	16,8

Os resultados na Tabela 1 demonstram que a borracha de EPDM de acordo com o invento melhorou as propriedades físicas, especialmente uma notável baixa deformação por compressão para este alto teor de carga, em conjunto com a boa capacidade de processamento, expresso pelo valor de

viscosidade, em comparação com a borracha de EPDM sem micro-sílica.

Exemplo 2

Foi preparado um composto com base em borracha de cloropreno com 50 phr de sílica precipitada possuindo uma área superficial de 125 m²/g. No mesmo composto, 20 phr da sílica precipitada foi substituída com 30 phr de micro-sílica. A mistura dos compostos foi efectuada tal como descrito no Exemplo 1. Os provetes para os ensaios físicos foram curados por prensagem a 180°C durante 15 minutos. Tal como pode ser visto a partir dos resultados da Tabela 2 verificou-se, surpreendentemente, que a substituição da sílica precipitada com micro-sílica diminui a viscosidade do composto conduzindo a uma melhor capacidade de processamento ao mesmo tempo que se mantém um nível elevado de propriedades físicas.

Tabela 2

	Arte precedente	Invento
Propriedade medida	Borracha de cloropreno com 50 phr de sílica precipitada	Borracha de cloropreno com 30 phr de sílica precipitada + 30 phr de micro-sílica
Viscosidade de Mooney @120°C	41,0	25,7
Resistência à tracção, MPa	17,6	18,1
Alongamento à rotura, %	742	754
Resistência ao rasgamento, N/mm	12,2	9,3

Exemplo 3

Um composto com base numa solução de SBR e carregado com 80 phr de sílica precipitada altamente dispersível possuindo uma área superficial de 175 m²/g foi modificado por adição de 20 phr de micro-sílica. Para fins de comparação foi também preparada uma mistura contendo 100 phr de sílica precipitada. Foi utilizado um procedimento de mistura de três passos para preparar o composto. A cura dos provetes para os ensaios físicos foi realizada a 160°C durante 20 minutos.

Os resultados são mostrados na Tabela 3. A abrasão foi medida de acordo com a norma DIN 53516.

Tabela 3

	Arte precedente	Precedente	Invento
Propriedade medida	SBR contendo 80 phr de sílica precipitada	SBR contendo 100 phr de sílica precipitada	SBR contendo 80 phr de sílica precipitada + 20 phr de microsílica
Viscosidade de Mooney @ 120°C	82	117	87
Resistência à tracção, MPa	21,5	20,0	19,5
Alongamento à rotura, %	447	402	383
Resistência ao rasgamento, N/mm	17,1	17,9	22,1
Dureza Shore A	69	79	72
Abrasão, mm ³	145	175	157

Comparando estes resultados torna-se óbvio o espantoso efeito da micro-sílica nas propriedades do composto com ou alto teor de cargas. Não apenas esse mais elevado teor de cargas é possível sem problemas de processamento, como há também uma melhoria nas propriedades físicas que não é conseguida com a sílica convencional.

Exemplo 4

Num composto de NBR/PVC carregado com uma mistura de negro de fumo N550, carbonato de cálcio e sílica precipitada o teor total de carga era de 110 phr. Este composto foi modificado por adição de 20 phr de micro-sílica. A mistura foi realizada tal como descrito no exemplo 1. Os provetes de ensaio foram curados por prensagem a 180° durante 15 minutos. Os resultados são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4

	Arte precedente	Invento
Propriedade medida	NBR/PVC com 28 phr de sílica precipitada	NBR/PVC com 28 phr de sílica precipitada + 20 phr de micro-sílica
Viscosidade de Mooney @ 130°C	58	42
Resistência à tracção, MPa	12,1	13,4
Alongamento à rotura, %	350	377
Resistência ao rasgamento, N/mm	5,8	4,7
Resistência ao óleo 24h @ 100°C em óleo ASTM N°2		
Resistência à tracção, MPa	13,1	13,9
Alongamento à rotura, %	307	321

Os resultados na Tabela 4 mostram que o composto de NBR/PVC de acordo com o invento possui uma viscosidade inferior ao composto da arte precedente embora este contenha mais 12 phr de carga. Os resultados da resistência ao óleo mostram ainda que o composto de NBR/PVC contendo micro-sílica mantém a sua resistência à tracção e o alongamento quando o composto é sujeito a óleo a alta temperatura.

Exemplo 5

A um composto com base em borracha natural (SIR 20) e carregado com 50 phr de negro de fumo (N234), foi adicionado 50 phr de micro-sílica. Para fins de comparação os compostos contendo 100 phr de N234 (Comparação 1) e 50 phr de N234 + 50 phr de sílica precipitada (Comparação 2), respectivamente, foram também preparados. A mistura foi realizada num misturador interno utilizando um ciclo de dois passos semelhante ao Exemplo 1. Os compostos contendo sílica e silano foram misturados utilizando um procedimento de três passos corrente, tal como no Exemplo 3. Os provetes foram curados por prensagem durante 15 minutos a 150°C. Os resultados estão resumidos na Tabela 5.

Tabela 5

	Arte precedente	Comp. 1	Comp. 2	Invento
Propriedade medida	SIR 20 com 50 phr de negro de fumo N234	SIR 20 com 100 phr de negro de fumo N234	SIR 20 com 50 phr de negro de fumo N234 + 50 phr de sílica precipitada	SIR 20 com 50 phr de negro de fumo N234 + 50 phr de micro-sílica
Viscosidade de Mooney @ 100°C	58,7	Não mensurável > 220	106,5	55,4
Resistência à tracção, MPa	29,0	18,2	13,8	21,8
Alongamento à rotura, %	576	221	344	441
Dureza Shore A	63	88	71	73
Resistência ao rasgamento, N/mm	18,6	15,7	4,1	23,9

A partir dos resultados na Tabela 5 torna-se óbvio que a adição de micro-sílica permite a preparação de compostos não possível com os materiais convencionais.

Deve ter-se em atenção que não se efectuou a optimização da formulação do composto nos exemplos listados acima. Isto significa que é possível uma melhoria das propriedades quando a reformulação adicional das composições é feita.

Os anteriores Exemplos 1-5 demonstram claramente que a adição de micro-sílica a compostos elastoméricos altamente carregados melhora as propriedades físicas dos materiais ao mesmo tempo que se mantém e mesmo baixa a viscosidade dos compostos.

Exemplo 6

Este exemplo ilustra o efeito da adição de micro-sílica no desempenho ao fogo de composições de resina elastomérica.

A um composto sem halogéneo, retardador de chama com base em etileno-acetato de vinilo (100 phr) e carregado com 160 phr de tri-hidrato de alumínio, foi adicionado 30 phr de micro-sílica. As propriedades mecânicas do composto não foram afectadas. O índice de oxigénio limitante, medido de acordo com a norma ASTM D2863 foi aumentado de 38 para 43%. A estabilidade da carbonização protectora, formada durante a queima da matriz polimérica, foi significativamente melhorada e permanecia três a quatro vezes mais do que sem a adição de micro-sílica.

Lisboa,

REIVINDICAÇÕES

1. Compostos elastoméricos que possuem um elevado teor de cargas, caracterizados por conterem adicionalmente 1 a 400% em peso de resina de micro-sílica como modificador para melhorar a capacidade de processamento.

2. Compostos elastoméricos de acordo com a reivindicação 1, caracterizados por conterem 5 a 300% em peso de resina de micro-sílica.

3. Compostos elastoméricos de acordo com a reivindicação 2, caracterizados por conterem 10 a 150% em peso de resina de micro-sílica.

4. Processo para a produção de compostos elastoméricos possuindo um elevado teor de cargas, caracterizado por a micro-sílica ser adicionada aos compostos elastoméricos numa quantidade de 1 a 400% em peso da resina como modificador para melhorar a capacidade de processamento.

5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por a micro-sílica ser adicionada aos compostos elastoméricos numa quantidade de 5 a 300% em peso da resina.

6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por a micro-sílica ser adicionada aos compostos elastoméricos numa quantidade de 10 a 150% em peso da resina.

7. Utilização de micro-sílica como modificador para melhorar a capacidade de processamento de compostos elastoméricos altamente carregados.

Lisboa,