

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

(21) **PI0806034-7 A2**

(22) Data de Depósito: 25/11/2008
(43) Data da Publicação: 14/09/2010
(RPI 2071)



(51) *Int.Cl.:*
C08K 5/541
C08K 5/00

(54) Título: **REVESTIMENTO DE ADESIVIDADE OU FILME RFL, FIO REVESTIDO OU IMPREGNADO DE UM REVESTIMENTO DE ADESIVIDADE OU FILME RFL, UTILIZAÇÃO DE FIOS, PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE UM REVESTIMENTO DE ADESIVIDADE OU FILME RFL E ELEMENTO DE REFORÇO LONGITUDINAL**

(30) Prioridade Unionista: 26/11/2007 FR 07 59321

(73) Titular(es): Porcher Industries

(72) Inventor(es): Corinne Tonon, Isabelle Vial, Stéphanie Lambour

(57) Resumo: REVESTIMENTO DE ADESIVIDADE OU FILME RFL, FIO REVESTIDO OU IMPREGNADO DE UM REVESTIMENTO DE ADESIVIDADE OU FILME RFL, UTILIZAÇÃO DE FIOS, PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE UM REVESTIMENTO DE ADESIVIDADE OU FILME RFL E ELEMENTO DE REFORÇO LONGITUDINAL. A invenção se refere a um revestimento de adesividade ou filme RFL que comporta nanotubos de carbono. Ela se refere igualmente a um fio revestido ou impregnado de um revestimento de acordo com a invenção. Ela se refere igualmente à utilização do fio assim tratado para o reforço de um artigo à base de material borrachoso, o referido artigo podendo ser uma correia, um tubo, uma mangueira, um conduto ou um pneumático e de maneira geral qualquer objeto sujeito à esforços de cisalhamento.

“REVESTIMENTO DE ADESIVIDADE OU FILME RFL, FIO REVESTIDO OU IMPREGNADO DE UM REVESTIMENTO DE ADESIVIDADE OU FILME RFL, UTILIZAÇÃO DE FIOS, PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE UM REVESTIMENTO DE ADESIVIDADE OU FILME RFL E ELEMENTO DE REFORÇO LONGITUDINAL”

Domínio técnico

A invenção se refere ao domínio de elementos de reforço longitudinal de artigos à base de borracha tais como correias, em particular as correias de transmissão sincrônica, pneumáticos para uso automotivo ou análogo, ou ainda tubos, mangueiras ou condutos e igualmente amortecedores a ar. Ela visa mais particularmente um processo que permite obter um fio de reforço que apresenta propriedades de encaixe aos materiais borrachosos que são melhorados, em particular, em termos de longevidade, resistência à temperatura e resistência aos esforços de cisalhamento.

De maneira geral, entender-se-á na sequência por “material borrachoso” não somente os materiais à base de borracha natural (ou poliisopreno), ou borrachas sintéticas à base notadamente de policloropreno, ou poliacrilonitrila hidrogenado ou não, mas também de maneira alargada os materiais que têm um comportamento que se pode qualificar como análogo a este da borracha, em particular no que diz respeito às suas propriedades elásticas que autorizam um alongamento de muitas vezes seu comprimento original, com retomada da forma inicial sem deformação remanescente. Pode-se, a título de exemplo, citar certos elastômeros à base de polibutadieno, poliisobutileno, e de poliuretanos.

Técnicas anteriores

Conhece-se reforçar certos artigos à base de borracha, em particular quando sujeito a esforços mecânicos importantes, para evitar seu alongamento excessivo até mesmo sua degradação.

Assim, utiliza-se geralmente como elemento de reforço fios

têxteis susceptíveis de se opor à fortes esforços de tração, em particular estes cujo alongamento é quase nulo.

Os fios de vidro, de carbono, ou mesmo de aramida (ou seja, fios constituídos de uma pluralidade de filamentos deste material) são conhecidos por dar bons resultados.

No entanto, estes fios devem sofrer tratamentos de aderência destinados a melhorar suas propriedades de enganchamento com o material borrachoso. Assim, é essencial que o material borrachoso vá aderir tão intimamente quanto possível com os fios de reforço, para que estes assegurem sua função.

Assim, dentre os tratamentos de aderência muito amplamente empregados, conhece-se as impregnações em soluções à base de resina resorcinol formaldeído e látex de borracha, soluções conhecidas sob a abreviatura RFL.

Este tratamento de adesividade pode ser seguido de um segundo tratamento denominado “topcoat” que em geral é constituído de uma dissolução de material borrachoso em um solvente, denominado em inglês “rubber cement” que tem por papel favorecer o encaixe da borracha constitutiva do objeto ao fio que traz seu revestimento de adesividade.

A solução de RFL pode em alguns casos, incluir certa proporção de negro de fumo, tipicamente até 10%. Estas partículas de negro de fumo desempenham o papel de carga e melhoram a resistência mecânica da impregnação que recobre as fibras têxteis, ver, por exemplo, as formulações descritas no pedido WO02/055590.

Conhece-se de maneira geral a utilização de nanotubos de carbono para melhorar o encaixe dos revestimentos sobre fibras e sua utilização em compósitos como, por exemplo, nos compósitos de resina epóxi descritos em WO2005/028174. Além do que os nanotubos podem se funcionalizados, estes compósitos não estão sujeitos aos mesmos esforços

mecânicos notadamente os esforços de cisalhamento aos quais as correias, por exemplo, ou os tubos ou mangueiras estão sujeitos.

Tratando-se mais particularmente de correias, conhece-se JP2003322216, para melhorar a resistência à fricção de uma correia dentada a utilização de nanotubos que são adicionados à dissolução de material borrachoso em um solvente ou topcoat a referida dissolução sendo untada sobre um tecido previamente impregnado de um tratamento de adesividade.

Mas quando o artigo compósito está sujeito à esforços mecânicos importantes, por exemplo, em tração, flexão ou contra-flexão, a interface entre por um lado o fio, e mais precisamente seu revestimento, e por outro lado o material borrachoso, sofre esforços de cisalhamento. Uma degradação da integridade do revestimento que recobre o fio e diferentes interfaces presentes no material provoca inevitavelmente o surgimento de fenômenos de deslizamento entre o fio e o material borrachoso. Estes fenômenos são ainda mais numerosos quanto mais elevados forem os esforços mecânicos.

O trabalho à alta temperatura é igualmente um fator que degrada a integridade do revestimento do fio e as interfaces entre materiais.

Os tratamentos da técnica anterior acima descritos permitem melhorar o encaixe entre a borracha e o revestimento de adesividade não permitindo contudo melhorar as propriedades mecânicas dinâmicas deste revestimento de adesividade ou filme RFL. As fraquezas observadas durante submissões de objetos assim reforçados a esforços mecânicos elevados são assim em função das fraquezas do revestimento de adesividade ou filme RFL.

Um dos objetivos da invenção é melhorar as propriedades mecânicas, notadamente dinâmicas do revestimento de adesividade ou filme RFL para aumentar a duração de vida do artigo compósito.

Outro objetivo é melhorar a resistência no tempo das propriedades mecânicas de adesividade entre o fio de reforço e o material

borrachoso. Outro objetivo é permitir um funcionamento à temperaturas mais elevadas sem degradação de suas propriedades mecânicas.

Exposição da invenção

5 A invenção se refere conseqüentemente a um elemento de reforço longitudinal à base de fios, destinado a ser incorporado em um artigo à base de material borrachoso. Por “fio”, entendem-se fios constituídos pelo agrupamento de múltiplos filamentos, mas também os fios monocordões ou monofilamentares. Estes fios podem ser utilizados tomados tais como, ou ainda após agrupamento com fios de natureza similar ou diferente, por
10 operações de calagem e/ou retorcimento

De maneira conhecida, este fio comporta um revestimento de adesividade e de acordo com a invenção, este revestimento inclui nanotubos de carbono.

15 De acordo com os ensinamentos pré-citados, os nanotubos de carbono são adicionados classicamente a composições que comportam solventes.

O revestimento de adesividade ou filme RFL é constituído de uma composição aquosa que compreende uma resina resorcinol-formaldeído e látex de material borrachoso.

20 A incorporação dos nanotubos de carbono em tal composição com pH básico sem deteriorar o látex e obtendo uma suspensão homogênea de nanotubos é um problema que foi resolvido pela presente invenção.

A invenção se refere mais particularmente um revestimento de adesividade ou filme RFL que comporta nanotubos de carbono.

25 Ela se refere a um revestimento de acordo com a invenção, caracterizado pelo fato de que compreende uma mistura de látex de borracha e resina resorcinol formaldeído.

Ela se refere a um revestimento de acordo com a invenção, caracterizado pelo fato de que compreende 0,5 a 10% em peso de nanotubos

de carbono, em extrato seco.

Ela se refere a um revestimento de acordo com a invenção caracterizado pelo fato de que os nanotubos são de tipo de mono laminar ou multi laminares.

5 Ela se refere a um revestimento de acordo com a invenção caracterizado pelo fato de que os nanotubos apresentam um diâmetro médio compreendido entre 1 e 100 nanômetros.

10 Ela se refere a um revestimento de acordo com a invenção caracterizado pelo fato de que os nanotubos apresentam um diâmetro médio compreendido entre 1 e 30 nanômetros.

Ela se refere a um revestimento de acordo com a invenção caracterizado pelo fato de que os nanotubos são na totalidade ou parte funcionalizados.

15 Ela se refere igualmente a um fio revestido ou impregnado de um revestimento de acordo com a invenção.

Em um modo de realização o fio é escolhido no grupo que compreende os fios de vidro, de carbono, de aramida, de poliéster, de polivinilálcool, de poliamida e de rayon.

20 Ela se refere ao referido fio que comporta, além disso, um revestimento ou topcoat à base de dissolução de material borrachoso em um solvente que comporta ou não nanotubos de carbono.

25 Ela se refere igualmente à utilização de fios assim tratados para o reforço de um artigo à base de material borrachoso, o referido artigo que pode ser uma correia, um tubo, um durite, um conduto ou um pneumático e de maneira geral qualquer objeto submetido à esforços de cisalhamento.

Ela se refere igualmente a um elemento de reforço longitudinal à base de fios de acordo com a invenção, destinada a ser incorporado em um artigo à base de material borrachoso.

Ela se refere igualmente ao processo de preparação do referido

revestimento de adesividade ou filme RFL e seu processo de aplicação sobre os fios.

Por “nanotubo” de carbono, entende-se estruturas cristalinas particulares, de forma tubular, compostas de átomos de carbono dispostos regularmente, igualmente denominados fulerenos tubulares.

Em outros termos, a camada de revestimento de adesividade ou de filme RFL que recobre o fio inclui partículas de estrutura filiforme, de pequeno diâmetro, tipicamente da ordem do nanômetro, em relação ao seu comprimento que é da ordem do micrômetro. Estas estruturas filiformes agem de qualquer forma como uma armação da camada de revestimento que as contém, e melhoram assim a resistência mecânica desta última.

Assim, em relação às soluções que incluem cargas como o negro de fumo, a integridade do revestimento é melhorada pelo entrecruzamento das cadeias moleculares dos polímeros da matriz do revestimento com as cadeias que formam os nanotubos, ver figuras 1 a 4 que são fotografias em Microscopia Eletrônica com Transmissão (MET) das fibras RFL.

A Figura 1 é uma fotografia em MET de um RFL não carregado.

A Figura 2 é uma fotografia em MET de um RFL carregado a 2% de nanotubos.

A Figura 3 é uma fotografia em MET de um RFL carregado a 2% de nanotubos.

A Figura 4 é uma fotografia em MET de um RFL carregado a 5% de nanotubos.

Na prática, estes nanotubos de carbono podem estar presentes nas outras camadas de revestimento, em função do emprego desejado.

Assim, os nanotubos de carbono podem ser mergulhados no revestimento de adesividade ou filme RFL.

É igualmente possível incluir nanotubos de carbono na camada de revestimento externa, que recobre ela própria o revestimento de adesividade ou filme RFL. Esta camada de revestimento externa é geralmente um adesivo em meio solvente, e, por exemplo, uma mistura de polímeros eventualmente halogenados ou de compostos orgânicos como isocianatos. Em outros termos, a camada externa ou “top coat” que recobre o fio que comporta o revestimento de adesividade ou filme RFL, pode comportar igualmente nanotubos que melhoram seu comportamento termomecânico e sua longevidade e suas propriedades de encaixe com o material borrachoso constitutivo do artigo reforçado.

Na prática, os fios escolhidos para formar os fios de reforço podem ser fios de vidro, de carbono, aramida ou outros materiais sintéticos tais como o polivinilálcool (PVA), o poliéster, o rayon ou a poliamida. Estes fios podem comportar filamentos de composição homogênea, ou incluir uma mistura de filamentos de naturezas diferentes. Estes fios podem ser utilizados individualmente ou ser agrupados com fios similares ou diferentes, por operações de cabeamento e/ou retorcimento.

O teor em nanotubos de carbono é da ordem de 0,5 a 10% em peso em nanotubos de carbono, proporção medida em extrato seco no revestimento de adesividade ou filme RFL.

Resultados satisfatórios foram obtidos com uma proporção de 2% de nanotubos. Com efeito, uma proporção muito baixa de nanotubos não gera efeito de reforço significativo. Pelo contrário, uma presença muito grande de nanotubos de carbono pode provocar a formação de aglomerados de nanotubos e a formação de partículas de grandes dimensões que geram pontos de fraqueza.

De modo geral, em função das aplicações desejadas, os nanotubos de carbono utilizados podem ser de tipo mono ou multi laminares. Trata-se respectivamente de estruturas tubulares que comportam uma só

camada de átomos repartidos de acordo com um cilindro único, ou de acordo com vários cilindros coaxiais.

Vantajosamente na prática, os nanotubos apresentam um comprimento médio compreendido entre 1 e várias centenas de micrômetros, para um diâmetro compreendido entre 1 e 100 nanômetros, e de preferência entre 1 e 30 nanômetros. Por exemplo, obteve-se resultados satisfatórios com nanotubos que têm um diâmetro interno próximo de 5 nm para um diâmetro externo entre 10 e 20 nanômetros.

A invenção se refere ao processo de preparação do revestimento RFL, o referido processo compreende:

- uma etapa de preparação da composição RFL,
- uma etapa de preparação de uma dispersão de nanotubos de carbono,
- uma etapa de mistura por introdução da suspensão na composição, para obter uma suspensão
- e por fim uma etapa de revestimento, de impregnação ou deposição da suspensão obtida após mistura sobre um fio.

A composição RFL é preparada de acordo com os processos conhecidos do especialista por mistura resorcinol ou de uma resina resorcinol formaldeído na água com uma suspensão na água de um látex com pH básico, o referido pH básico sendo obtido por adição de amoníaco. A composição obtida por mistura sendo eventualmente deixada maturar durante cerca de 48 h à temperatura ambiente.

Vantajosamente na prática, na solução resorcinol-formaldeído e de látex (RFL), a fração de resina resorcinol-formaldeído representa de 2 a 30% em peso seco, a fração de látex representando de 70 a 98%.

De preferência, a fração de resina resorcinol-formaldeído representa de 5 a 10% em peso seco, a fração de látex representando de 80 a 95%.

Quando os fios são destinados a serem mergulhados na borracha para a realização de correias, o látex utilizado pode vantajosamente ser acrilonitrila butadieno hidrogenada e carboxilada (X-HNBR), acrilonitrila hidrogenada (HNBR), acrilonitrila (NBR), o etileno propileno dieno (EPDM),
5 o polietilenoclorossulfonado (CSM), ou mesmo o vinil piridina estireno butadieno (VP/SBR) ou estireno butadieno (SBR), tomados sozinhos em mistura. Quando os fios obtidos são destinados a reforçar os pneumáticos, o látex utilizado pode ser o vinila piridina estireno butadieno (VP/SBR), estireno butadieno (SBR), o látex de borracha natural (NR), tomados sozinhos
10 ou em mistura.

A dispersão de nanotubos é obtida adicionando sob muito forte agitação o pó de nanotubos na água que contém um tensoativo.

A agitação muito forte é obtida empregando um agitador que provoca uma taxa de cisalhamento superior a 20.000 RPM.

15 Uma etapa importante do processo de fabrico consiste em obter uma suspensão na qual os nanotubos são, tanto quanto possíveis, dispersados de maneira individual e dissociados uns dos outros. Em outros termos, procura-se eliminar ou pelo menos reduzir ao máximo o tamanho dos aglomerados de nanotubos nos quais as moléculas filiformes são agrupadas e
20 entrecruzadas umas nas outras.

Diferentes processos podem ser empregados para assegurar a dispersão dos nanotubos na suspensão.

Pode-se assim agir por uma mistura com cisalhamento muito forte, ou ainda por tecnologias de exposição aos ultra-sons ou a combinação
25 destas duas técnicas.

Em alguns casos, pode ser útil utilizar agentes tensoativos que permitam até certo ponto manter os nanotubos separados uns dos outros, a fim de obter aglomerados de pequeno tamanho, tipicamente inferior a alguns microns. Diferentes tipos de tensoativos podem ser utilizados em função da

suspensão que contém os nanotubos, e outros componentes em suspensão.

A título de exemplo pode-se citar tensoativos aniônicos, catiônicos ou neutros, bem como tensoativos não iônicos ou anfóteros, ou mesmo ainda tensoativos siliconados, fluorados ou poliméricos.

5 Preferir-á-se utilizar uma dispersão de nanotubos que apresenta um pH neutro ou básico, compatível com o pH básico das soluções de RFL.

10 A etapa de mistura por introdução da suspensão na composição, para obter uma suspensão, é efetuada sob agitação baixa, empregando um agitador que provoca uma taxa de cisalhamento inferior a 300 RPM.

15 Como já dito, estes nanotubos podem ser incluídos no revestimento de adesividade ou filme RFL e igualmente na dissolução de material borrachoso em um solvente destinado a revestir os fios previamente revestidos do revestimento de adesividade ou filme RFL, para formar uma camada externa.

20 O teor em nanotubos de carbono é da ordem de 0,5 a 10% em peso em nanotubos de carbono, proporção medida em extrato seco na camada externa realizada por aplicação da dissolução de material borrachoso em um solvente.

Quando os nanotubos são incorporados na dissolução de material borrachoso em um solvente, a incorporação será efetuada de acordo com os processos descritos na técnica anterior.

25 Para certas aplicações, pode-se escolher utilizar nanotubos que são na totalidade ou em parte funcionalizados, ou seja, que possuem moléculas que foram enxertadas sobre os nanotubos para propriedades particulares, e tipicamente de compatibilidade química com certas matrizes nas quais banham os nanotubos.

A etapa de revestimento, de impregnação ou depósito da

suspensão obtida após mistura sobre um fio é realizada de acordo com as técnicas conhecidas do especialista e comportada eventualmente uma etapa de ruptura para impregnar individualmente as fibras constitutivas do fio.

5 Esta etapa de revestimento, de impregnação ou depósito da suspensão obtida após mistura sobre um fio é, em seguida, acompanhada de uma etapa de secagem e/ou de reticulação.

10 Em uma forma preferida, o processo de acordo com a invenção pode comportar, após a etapa de impregnação, e antes da etapa de secagem, uma etapa de calibragem da trazido. Esta calibragem permite assegurar uma eliminação do excesso do banho que é provocado durante a impregnação.

Após calibragem, a fibra conserva apenas uma quantidade reduzida da solução de RFL, a quantidade supérflua sendo assim eliminada. A secagem posterior da fibra ocorre apenas para a quantidade ótima de solução de RFL.

15 Na prática, a calibragem do trazido pode ser obtida por passagem das fibras em uma fieira. A passagem por uma fieira permite, além disso, reunir os diferentes filamentos se ainda estiverem afastados após a impregnação. Além disso, a passagem em fieira permite empurrar o banho para o interior da fibra, e assegurar uma melhor impregnação no núcleo. A
20 fibra obtida na saída da fieira é mais redonda, o que se revela interessante para as operações posteriores.

A invenção cobre igualmente as variantes cuja calibragem da evacuação é obtida por foulardagem ou um processo equivalente.

25 Em algumas formas particulares, pode ser interessante, após a etapa de secagem, proceder a um aquecimento das fibras aptas a polimerizar a fração de solução de resina resorcinol-formaldeído e de látex impregnada nas fibras. Esta polimerização, correspondente a uma reticulação do RFL, é efetuada após a secagem que provocou uma evaporação do essencial da água do banho de impregnação que permanece sobre as fibras.

Para a utilização dos fios de acordo com a invenção em certos artigos tais como notadamente as correias de transmissão sincrônica, pode ser vantajoso que o processo de acordo com a invenção comporte, além disso, uma etapa de impregnação suplementar do fio, em um adesivo em meio solvente. Esta etapa permite obter uma camada suplementar que recobre a fibra. Esta camada suplementar, formando uma coroa em torno da fibra é particularmente vantajosa para assegurar uma boa adesão com certos tipos de borracha tais como a acrilonitrila (NBR), a acrilonitrila hidrogenada (HNBR), a acrilonitrila hidrogenada carboxilada (X-HNBR), a acrilonitrila hidrogenado com vulcanização (ZSC), o polietileno clorossulfonado (CSM), o polietileno clorosulfonado alquilado (ACSM), o etileno propileno dieno (EPDM).

Na prática, o adesivo em meio solvente é uma mistura de polímeros eventualmente halogenados, de compostos orgânicos como isocianatos.

Modos de realização da invenção

Exemplo 1:

Preparação do banho de RFL

A formulação comporta duas misturas (A e B) que se reúnem muito lentamente e que se deixa maturar cerca de 48h à temperatura ambiente.

A mistura A contém de maneira clássica água permutada (para 126 litros), uma resina tal como aquela comercializada sob a referência Phénolite TD 2241 pela empresa Daïnippon Ink (para 22,5 kg), formaldeído a 30,5% da marca UNIVAR (para 7,1 litros) e a soda a 30% (para 800 ml); o conjunto sendo agitado durante 10 minutos a 60 RPM à temperatura ambiente.

A mistura B contém látex Pliocord VP 106 comercializado pela empresa Eliochem (para 400 kg), amoníaco a 20,5% (para 31 litros) e o látex Pliocord SB 2108 Comercializado pela empresa Eliochem (para 200 kg),

o conjunto sendo agitado previamente a 35 RPM à uma temperatura compreendida entre 20 e 30°C.

Por fim, acrescenta-se na mistura A+B uma cera tal como aquela comercializada sob a referência S-Wax pela empresa Sasada Chemical Industries (para 31,5 kg). Para ajustar a concentração, pode-se novamente acrescentar água permutada.

Preparação da dispersão aquosa de nanotubos de carbono na água:

Pode-se utilizar o pó de nanotubos tais como foram comercializados pelas empresas Arkéma, Bayer ou Nanocyl, tendo uma granulometria superior a 100µm. As proporções utilizadas são dadas abaixo:

Pó de nanotubos de carbono	0,75 g
Água	75 g
Tensoativo (poli fosfato de amônio)	0,19 g

A preparação é realizada introduzindo sob agitação baixa, o tensoativo na água. E depois o pó de nanotubos é acrescentado na água que contém o tensoativo sob agitação muito forte, tipicamente um cisalhamento muito forte superior a 20000 RPM obtido, por exemplo, graças a um instrumento do tipo Ultra Turax.

Esta dispersão é, em seguida, introduzida lentamente no RFL, com as seguintes proporções: 61g de dispersão aquosa em 85,5g de banho RFL (cujo extrato seco é de 35,7%). Esta introdução é efetuada com desta vez um fraco cisalhamento para desestruturar o RFL (< 300 RPM). Esta agitação é mantida durante 30 minutos.

Para caracterizar o efeito da invenção, procedeu-se ao revestimento da solução obtida sobre não tecidos (PES/Celulose de 20g/m²) que têm forças de ruptura suficientemente fracas de modo que se observam afastamentos devidos ao tipo de filme depositado em cima. As condições de revestimento são as seguintes: raspa sobre cilindro - fixação de 20 - secagem

1 minuto a 110°C. Os resultados mecânicos obtidos em tração à temperatura ambiente (captor de 100N - velocidade de 100 mm/min - 10 cm entre pequenas mossas pneumáticas com uma largura de amostra de 5 cm) são dados abaixo:

Fórmulas	força (N)	% ganho
RFL não carregado	7,48	
RFL + 2% de nanotubos de carbono	10,02	33,93
RFL + 2% de nanotubos de carbono + tensoativo	11,34	51,53

5 O ganho é calculado relacionando a diferença de 2 forças (carregado - não carregado) relacionada àquela do filme não encarregado.

Observa-se uma melhoria das forças de ruptura para os filmes carregados, e uma força ainda maior para a formulação que contém o tensoativo. O ganho ultrapassa 40%. Pode-se comparar estes valores com
10 testes feitos sobre o mesmo RFL carregado com uma taxa maior de negro de fumo para os quais os ganhos obtidos à temperatura ambiente sobre as resistências mecânicas permanecem inferiores a estes obtidos com uma taxa bem mais baixa de nanotubos.

Fórmulas	T ambiente	T teste 130°C	
	Força (N) % ganho	força (N)	% ganho
RFL não carregado	14	9,9	
RFL + 7% negro de fumo	17,7 23.8	9,9	0,5

15 Durante o teste em temperatura, a utilização de negros de fumo revela degradar as propriedades do filme de RFL.

Exemplo 2:

O RFL escolhido é diferente do exemplo precedente. A mistura é constituída de 3 preparações que se reúne gota a gota:

- a preparação A contém água permutada (para 61 g), amoníaco a 20,5% (para 7 g), uréia a 41% comercializada pela empresa Verre Labo Mula (para 45,5 g) e a resina comercializada sob a referência Pénacolite pela empresa Indspec Chemical Corp (para 17 g);
- a preparação B contém látex Zetpol-B (HNBR) tal como foi comercializado pela empresa Nippon Zeon (para 480 g) e água permutada

(para 52 g). A preparação A é introduzida na preparação B.

- Por fim, adiciona-se uma preparação C que contém água permutada (para 27 g) e formaldeído a 30% da empresa UNIVAR (para 6,7 g). O todo é deixado maturar a 20°C durante 12h.

5 As proporções utilizadas são as mesmas que precedentemente, ou seja, 2% de nanotubos seco em relação ao RFL.

Os resultados mecânicos obtidos em tração estática (mesmas condições que exemplo 1) são os seguintes, no que diz respeito às forças de ruptura dos filmes.

	Temperatura do teste: ambiente		Temperatura do teste: 130°C	
Fórmulas	força (N)	% ganho	força (N)	% ganho
RFL não carregado	14		9.6	
RFL+ 2% de nanotubos de carbono	18,7	33,7	13,2	40

10 As fórmulas carregadas apresentam uma melhoria das propriedades mecânicas em tração à temperatura ambiente e de 130°C; o que incita a utilização deste tipo de nanocargas nas formulações RFL para aumentar a duração de vida do complexo fio de reforço/artigo borrachoso.

Exemplos 3 a 5

15 De acordo com os mesmos modos operacionais que estes descritos nos exemplos 1 e 2 dos RFL de acordo com a invenção foram realizados de acordo com as características reunidas na tabela seguinte:

Exemplos	Natureza da Resina	Natureza do látex	Taxa de RF/L
3	Pénacolite	Zetpol B	7,4 %
4	Phenolite TD2241	MIXTURE VP, SBR	7,8 %
5	Phenolite TD2241	CSM 450	19,5 %

* nota. as porcentagens são dadas em relação ao extrato seco

20 Em cada uma destas formulações uma dispersão de nanotubos nas proporções de 2% de nanotubos seco em relação ao RFL foram acrescentadas.

Surge disso que precede que os elementos de reforço de

acordo com a invenção apresentam a vantagem de aumentar notavelmente as propriedades mecânicas do filme de adesividade (em flexão, cisalhamento e compressão), o que pode melhorar a duração de vida dos artigos compósitos que os integram. Com efeito, a longo prazo, a degradação das propriedades mecânicas é muito menor do que com fios da técnica anterior.

Do mesmo modo, o emprego de nanotubos permite melhorar a resistência em temperatura em relação à artigos análogos. De acordo com as aplicações, as propriedades de resistência ao banho de óleo podem ser igualmente melhoradas.

Exemplo 6

Análise termomecânica dinâmica (DMTA)

As medidas de DMTA são feitas sobre filmes, obtidos por secagem à temperatura ambiente e depois reticulados 3 min na estufa a 250°C (método padrão). Eles devem ter uma espessura regular e constante, sem bolhas nem defeitos.

As amostras de filme têm uma altura constante de 18mm.

O RFL é formulado a partir de resorcinol Pénacolite, formol e látex Zetpol B e depois maturado, com uma taxa R/L de 7,4% (exemplo 3).

O RFL é formulado a partir de resorcinol Phénolite TD2241, formol e látex mistura VP, SBR depois maturado, com uma taxa de R/L de 7,8% (exemplo 4).

A espessura das amostras testadas varia de 0,55 a 0,64 mm para o exemplo 3 não carregado, de 0,36 a 0,40 mm para o exemplo 3 carregado 2% de nanotubos de carbono e de 0,59 a 0,76 mm para o exemplo 4.

Solicitações em cisalhamento a 10 e 52Hz (frequência realmente sofrida pela correia) com uma varredura em temperatura - de 80°C a 150°C. foram aplicadas.

A evolução do módulo em cisalhamento, módulo de Coulomb

G' (o esforço de cisalhamento requerido para produzir uma deformação de cisalhamento por unidade, ou seja, $G' = \text{esforço de cisalhamento} / \text{deformação de cisalhamento}$) (rigidez do material), o ângulo de perda (capacidade de amortização) e a transição vítrea T_g (passagem do estado vítreo ao estado borrachoso) foram seguidos e medidos.

As medidas são efetuadas sobre o DMA 150 de METRAVIB.

Os resultados obtidos são apresentados sobre as curvas Figuras 5 e 6.

Exemplo 7

Do mesmo modo que precedentemente fios de vidro impregnados de banho RFL descrito nos exemplos 1 & 2 e carregados de nanotubos (2%) foram caracterizados sob cisalhamento dinâmicos. Os resultados são precisados nas curvas Figuras 7 que mostram comportamentos diferentes entre as famílias de RFL (nos 2 casos, estas evoluções são semelhantes ao que pode ser observado sobre filmes); assim como entre as fórmulas não carregadas e agentes a 2% de CNT.

Exemplo 8:

Sequência das características mecânicas dinâmicas em cisalhamento dos filmes de RFL de diferente natureza não carregados e carregados (fórmula do exemplo 2) durante um envelhecimento térmico (120°C) estático em estufa.

Ensaaios de envelhecimento estático:

Estas medidas foram realizadas sobre filmes que envelheceram em estufa a 100°C e depois caracterizados por DMA em varredura em temperatura.

Observou-se ao final de 2 meses de envelhecimento, do pequeno aumento do módulo G' para os filmes carregados e uma manutenção de G' para os filmes não carregados.

Os resultados obtidos são apresentados sobre as curvas Figura

8.

Ensaaios de fadiga dinâmica

100Hz - 120°C - sem força estática - deslocamento imposto

100µm:

5

Estas medidas mostram um alongamento importante dos filmes não carregados durante este teste de fadiga e um alongamento reduzido do filme carregado em função da presença de CNT (consequentemente de uma segunda rede que mantém a estrutura).

Os resultados obtidos são apresentados sobre as curvas Figura 9.

REIVINDICAÇÕES

1. Revestimento de adesividade ou filme RFL caracterizado pelo fato de que comporta nanotubos de carbono.

5 2. Revestimento de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende uma mistura de látex de borracha e de resorcinol formaldeído.

3. Revestimento de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que compreende 0,5 a 10% em peso de nanotubos de carbono, em extrato seco.

10 4. Revestimento de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que os nanotubos são de tipo de mono laminar ou multi laminares.

15 5. Revestimento de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que os nanotubos apresentam um diâmetro médio compreendido entre 1 e 100 nanômetros.

6. Revestimento de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que os nanotubos apresentam um diâmetro médio compreendido entre 1 e 30 nanômetros.

20 7. Revestimento de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que os nanotubos são todos ou parte ou não funcionalizados.

8. Fio caracterizado pelo fato de que é revestido ou impregnado de um revestimento de adesividade ou filme RFL de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7.

25 9. Fio de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que os fios são escolhidos no grupo que compreende os fios de vidro, carbono, aramida, poliéster, polivinilálcool, poliamida e rayon.

10. Fio de acordo com uma das reivindicações 8 ou 9, caracterizado pelo fato de que comporta, além disso, um revestimento ou

topcoat à base de dissolução de material borrachoso em um solvente.

11. Fio de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o revestimento ou topcoat à base de dissolução de material borrachoso em um solvente comporta nanotubos de carbono.

5 12. Utilização de fios de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 10, caracterizada pelo fato de que é para o reforço de um artigo à base de material borrachoso.

10 13. Utilização de acordo com a reivindicação 12, caracterizada pelo fato de que o artigo é escolhido no grupo constituído por uma correia, um tubo, uma mangueira, um conduto ou um pneumático.

14. Processo de preparação do revestimento de adesividade ou filme RFL de acordo com a reivindicação 1 caracterizado pelo fato de que compreende:

- uma etapa de preparação da composição RFL,
- 15 - uma etapa de preparação de uma dispersão de nanotubos de carbono,
- uma etapa de mistura por introdução da suspensão na composição, para obter uma suspensão
- e por fim uma etapa de revestimento, impregnação ou
- 20 depósito da suspensão obtida após mistura sobre um fio.

15. Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que na composição RFL a fração de resina resorcinol-formaldeído representa de 2 a 30% em peso seco e a fração de látex representa de 70 a 98% em peso seco.

25 16. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 14 ou 15, caracterizado pelo fato de que a etapa de mistura por introdução da dispersão na composição, para obter uma suspensão, é efetuada sob fraca agitação, empregando um agitador que provoca uma velocidade de cisalhamento inferior a 300 RPM.

17. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 14 a 16, caracterizado pelo fato de que a dispersão aquosa inclui uma mistura com um ou vários compostos tensoativos.

5 18. Processo de obtenção de um fio de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 11, caracterizado pelo fato de que a etapa de revestimento, impregnação ou depósito da suspensão obtida após mistura sobre um fio comporta eventualmente uma etapa de ruptura para impregnar individualmente as fibras constitutivas do fio.

10 19. Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizada pelo fato de que a etapa de revestimento, impregnação ou depósito da suspensão obtida após mistura sobre um fio é seguida por uma etapa de secagem e/ou reticulação.

15 20. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 18 a 19, caracterizado pelo fato de que comporta após a etapa de impregnação, e antes da etapa de secagem, uma etapa de calibragem do trazido.

21. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 18 a 20, caracterizado pelo fato de que comporta, além disso, uma etapa de impregnação suplementar do fio, em um adesivo em meio solvente.

20 22. Elemento de reforço longitudinal à base de fios de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 11, caracterizado pelo fato de que se destina a ser incorporado em um artigo à base de material borrachoso.

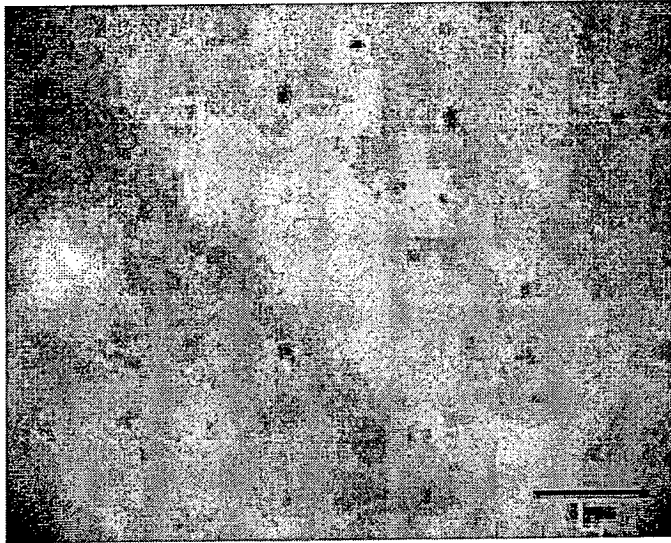


Figura 1

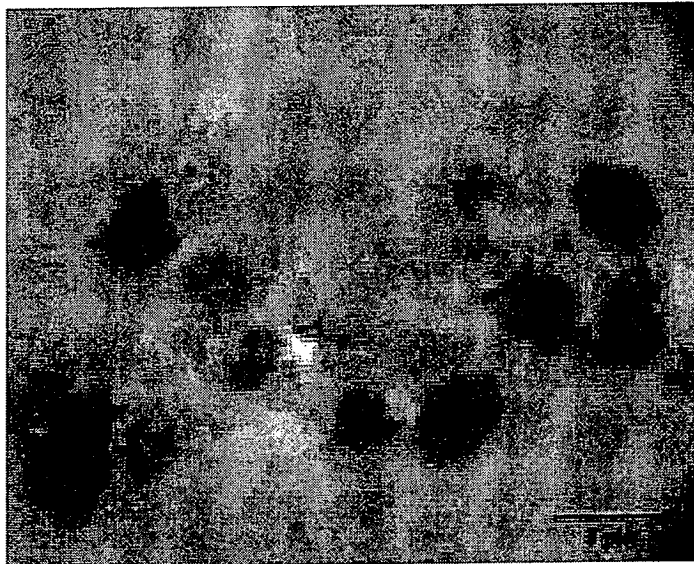


Figura 2

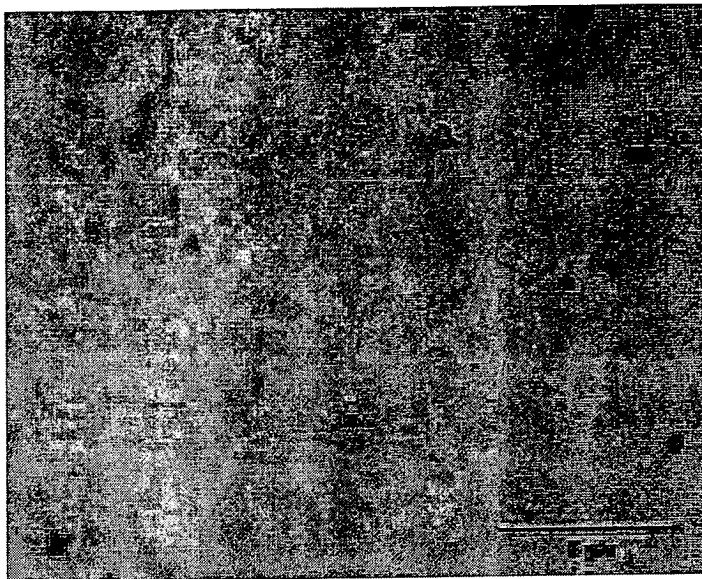


Figura 3



Figura 4

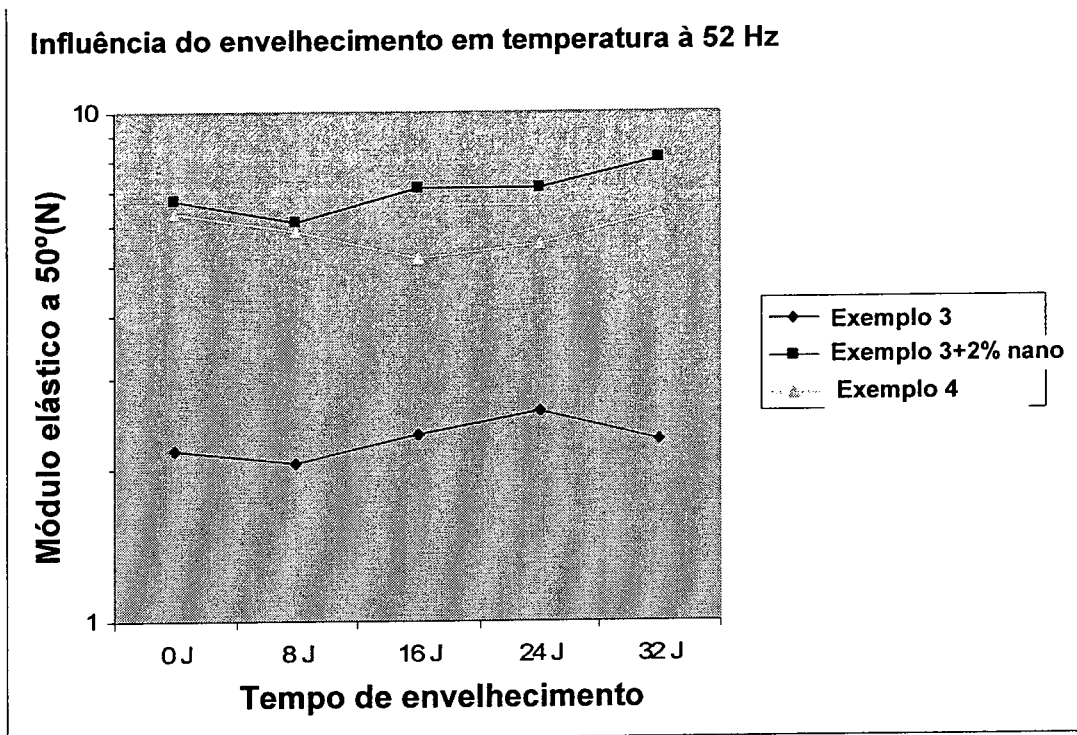


Figura 5

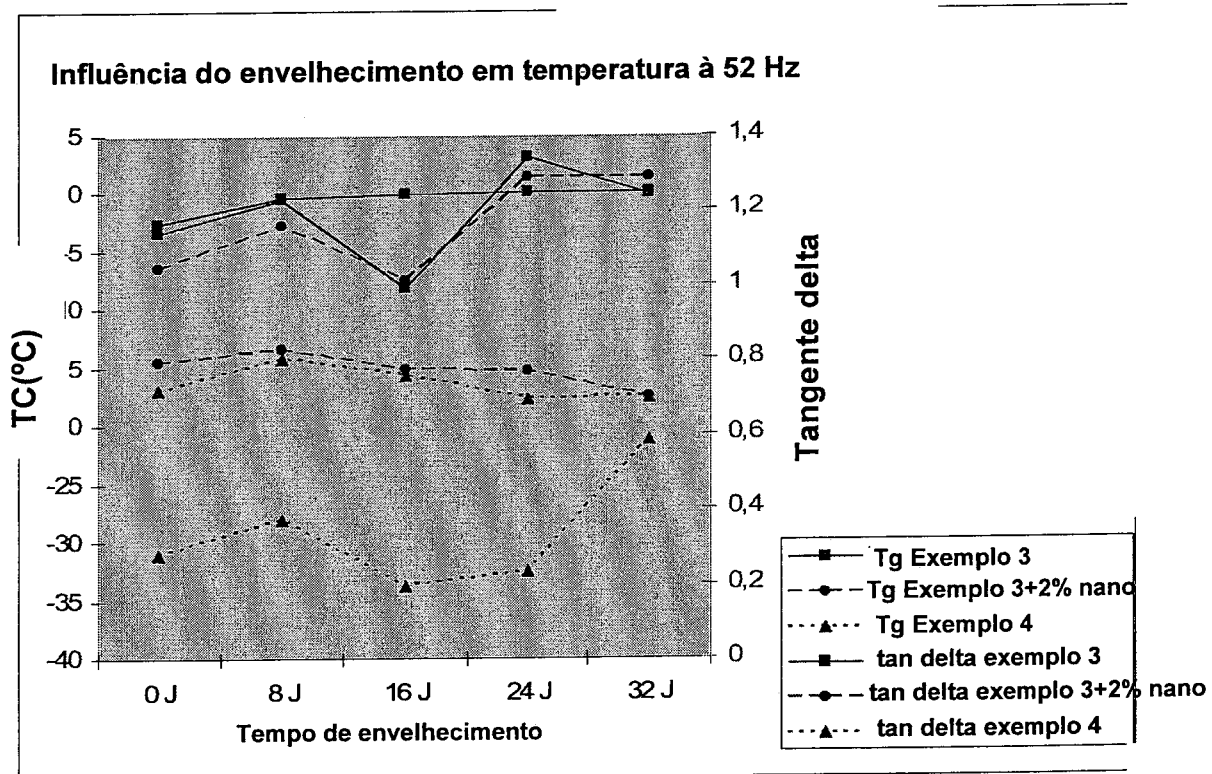


Figura 6

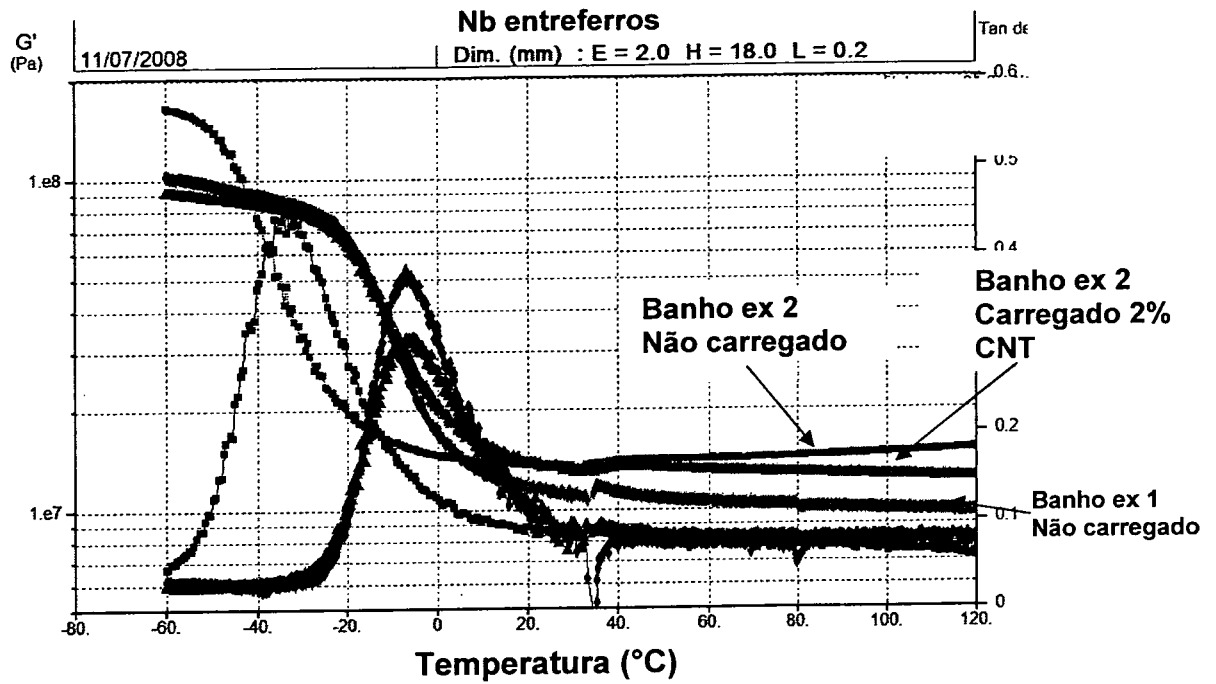


Figura 7

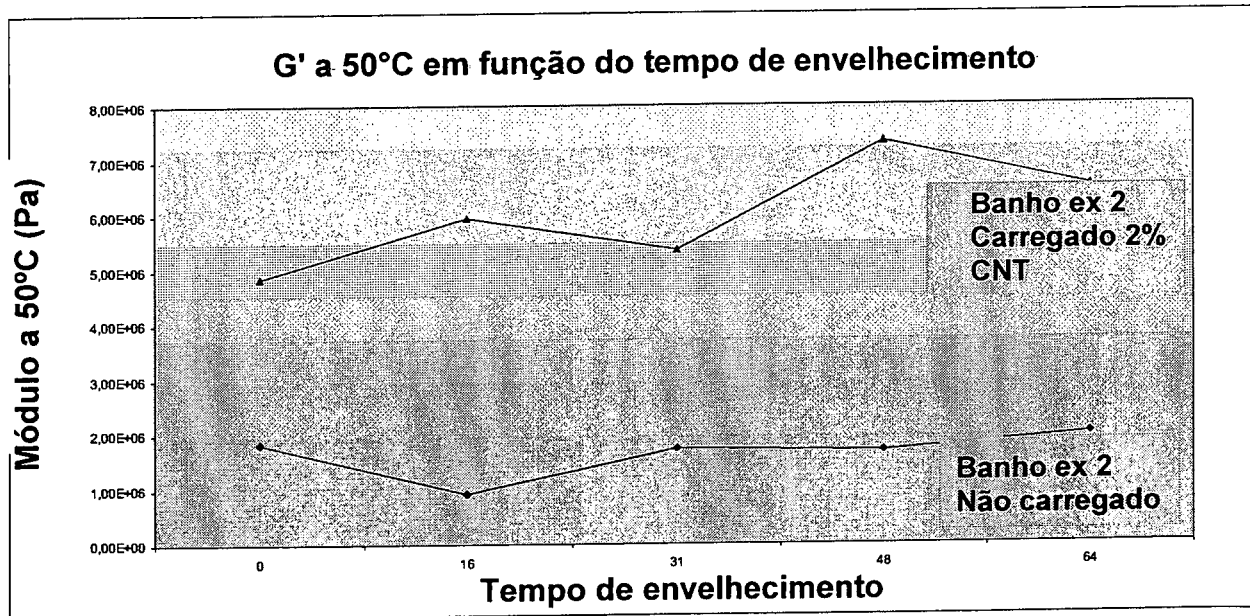
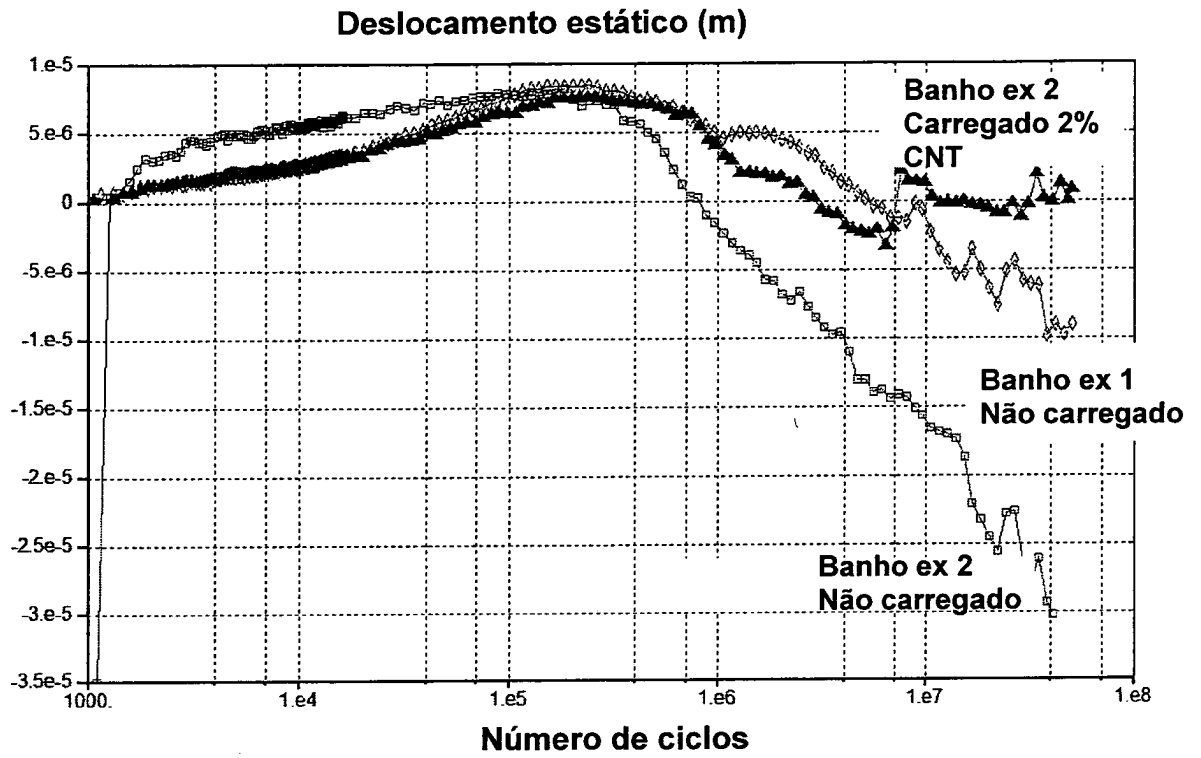


Figura 8

**Figura 9**

RESUMO

“REVESTIMENTO DE ADESIVIDADE OU FILME RFL, FIO REVESTIDO OU IMPREGNADO DE UM REVESTIMENTO DE ADESIVIDADE OU FILME RFL, UTILIZAÇÃO DE FIOS, PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE UM REVESTIMENTO DE ADESIVIDADE OU FILME RFL E ELEMENTO DE REFORÇO LONGITUDINAL”

A invenção se refere a um revestimento de adesividade ou filme RFL que comporta nanotubos de carbono. Ela se refere igualmente a um fio revestido ou impregnado de um revestimento de acordo com a invenção. Ela se refere igualmente à utilização do fio assim tratado para o reforço de um artigo à base de material borrachoso, o referido artigo podendo ser uma correia, um tubo, uma mangueira, um conduto ou um pneumático e de maneira geral qualquer objeto sujeito à esforços de cisalhamento.