



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

(11) PI 0905810-9 B1



(22) Data do Depósito: 20/10/2009

(45) Data de Concessão: 10/09/2019

(54) Título: MISTURA DE BORRACHA, MÉTODO PARA FABRICAÇÃO DA MISTURA DE BORRACHA E USO DA MISTURA DE BORRACHA

(51) Int.Cl.: C08L 21/00; C08L 9/06; B60C 1/00.

(30) Prioridade Unionista: 20/10/2008 DE 102008052116.7.

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

(72) Inventor(es): NORBERT STEINHAUSER; WERNER OBRECHT; DAVID HARDY; THOMAS GROB.

(57) Resumo: MISTURA DE BORRACHA, METODO PARA FABRICAÇÃO E UTILIZAÇÃO DE MISTURA DE BORRACHA A invenção refere-se a misturas de borracha contendo borrachas funcionalizadas de dieno e microgéis, um método para fabricação e sua utilização para a fabricação de pneus de automóveis antiderrapantes a molhado e de baixa resistência de rolamento, com baixa abrasão.

MISTURA DE BORRACHA, MÉTODO PARA FABRICAÇÃO DA
MISTURA DE BORRACHA E USO DA MISTURA DE BORRACHA

A invenção refere-se a misturas de borracha contendo
borrachas funcionalizadas de dieno e microgéis, um método para
5 fabricação e sua utilização para a fabricação de bandas de rodagem
de pneus de veículos com elevada resistência à abrasão,
antiderrapantes e de baixa resistência de rolamento.

Em se tratando de pneus, é almejada, como uma
importante propriedade, uma boa aderência sobre superfícies secas
10 e molhadas. Entretanto, é difícil melhorar a resistência de
escorregamento de um pneu sem ao mesmo tempo prejudicar a
resistência de rolagem e a abrasão. Uma baixa resistência de
rolamento é significativa para um baixo consumo de combustível, e
uma elevada resistência à abrasão é o fator decisivo para uma
15 elevada vida útil do pneu.

Resistência de escorregamento a molhado e resistência
de rolamento de um pneu dependem, em grande parte, das
propriedades dinâmico-mecânicas das borrachas utilizadas para a
construção do pneu. Para a redução da resistência de rolamento são
20 empregadas, para a banda de rodagem do pneu, borrachas com elevada
elasticidade de ricochete a altas temperaturas (60°C até 100°C).
Por outro lado, para a melhoria da resistência de escorregamento a
molhado, são vantajosas borrachas com um alto fator de
amortecimento a baixas temperaturas (0°C), especificamente baixa
25 elasticidade de ricochete na faixa entre 0°C até 23°C. Para
cumprir este complexo perfil de exigência, são empregadas misturas
de diversas borrachas na banda de rodagem. Comumente são
utilizadas misturas de uma ou mais borrachas, com uma
relativamente alta temperatura de vitrificação, como borrachas de
30 estireno-butadieno, e uma ou mais borrachas com relativamente
baixa temperatura de vitrificação, como polibutadieno com um alto
teor 1,4-cis, especificamente uma borracha de estireno-butadieno
com baixo teor de estireno e baixo teor de vinila, ou um
polibutadieno fabricado em solução com baixo teor de vinila.

Borrachas de solução aniônicas polimerizadas com
ligações covalentes, como polibutadieno de solução e borrachas de
estireno-butadieno de solução, possuem vantagens em relação a
borrachas de emulsão na fabricação de bandas de rodagem de baixa
resistência de rolagem. As vantagens estão, entre outras, na
40 controlabilidade do teor de vinila e da correlacionada temperatura
de vitrificação e da ramificação molecular. Disto resultam, na
utilização prática, vantagens especiais na relação de resistência
de escorregamento a molhado e resistência de rolamento. Assim
descreve a US 5.227.425 a fabricação de bandas de rodagem a partir
45 de um SBR de solução e dióxido de silício (sílica). Para uma
melhoria adicional das propriedades, foram desenvolvidos numerosos
métodos para a modificação do grupo resultante, como por exemplo,
descrito em EP-A 334 042 com dimetilaminopropil-acrilamida, ou,
como descrito em EP A 447 066, com silil-éteres. Por

causa do alto peso molecular das borrachas, a parcela de peso do grupo resultante é, entretanto, baixo, e por isso estes podem apenas pouco influenciar a interação entre material de enchimento e molécula de borracha. De EP-A 1 000 971 são conhecidos copolímeros de grupos de carboxila mais altamente funcionalizados, de vinil aromáticos e dienos, contendo um teor de 1,2- dieno (teor de vinila) de até 60% Copolímeros de dieno e monômeros vinil aromáticos funcionalizados são descritos em US 2005/0 256 284 A1. A desvantagem destes copolímeros reside na dispendiosa síntese dos monômeros vinil aromáticos funcionalizados e da forte restrição na escolha dos grupos funcionais, uma vez que só podem ser empregados grupos funcionais tais que, durante a polimerização aniônica, não entrem em reação com o iniciador. Em especial não podem ser empregados os grupos funcionais tais que possuem átomos de hidrogênio, capazes da formação de ligações de pontes de hidrogênio e, com isso, possam formar na mistura da borracha interações especialmente vantajosas com o material de enchimento.

Para a redução da resistência de rolagem de pneus, foram descritas na literatura numerosas medidas, dentre outras, a utilização de géis de policloropreno (EP-A 405 216) e géis de polibutadieno (DE-A 42 20 563) em bandas de rodagem de borrachas contendo ligações covalentes C=C. Desvantagens da utilização de gel de policloropreno se dão pelo alto preço da borracha, pela alta densidade do policloropreno e pelas esperadas desvantagens no processo de reciclagem de pneus velhos por conta dos componentes clorados. Os géis de polibutadieno, conforme DE-A 42 20 563, não mostram estas desvantagens, porém, o amortecimento dinâmico aqui é reduzido, tanto em baixas temperaturas (-20 até +20°C), quanto em temperaturas mais altas (40-80°C), o que na prática, ao lado de vantagens com respeito à resistência de rolagem, leva a desvantagens no comportamento de escorregamento a molhado. Géis de borracha permeados por enxofre, conforme GB 1 078 400, não mostram um efeito reforçado e são, portanto, inadequados para a presente aplicação.

Isto posto, existia a tarefa de disponibilizar misturas de borracha que não apresentassem as desvantagens do estado da técnica.

Achou-se surpreendente que, as misturas de borracha de acordo com a invenção, contendo (A) pelo menos uma borracha funcionalizada de dieno com uma cadeia polimérica de unidades repetidas com base em, pelo menos, um dieno e opcionalmente com um ou mais monômeros vinil aromáticos, e (B) pelo menos um gel de borracha de estireno – butadieno com um índice de turgescência em tolueno de 1 até 25 e um tamanho de partícula de 5 até 1000 nm, bem como (C) eventualmente outras borrachas, materiais de enchimento e meios auxiliares para borracha, possuem um alto amortecimento dinâmico a baixas temperaturas e um reduzido amortecimento dinâmico a altas temperaturas, de modo que

resultam em vantagens na resistência de rolagem, assim como também no comportamento de escorregamento a molhado, como também na abrasão.

É, portanto, objeto da invenção, misturas de borracha contendo (A) pelo menos uma borracha funcionalizada de dieno com uma cadeia polimérica de unidades repetidas com base em pelo menos um dieno e opcionalmente com um ou mais monômeros vinil aromáticos, e (B) pelo menos um gel de borracha de estireno-butadieno com um índice de turgescência em tolueno de 1 até 25 e um tamanho de partícula de 5 até 1000 nm, assim como (C) eventualmente outras borrachas, materiais de enchimento e meios auxiliares para borracha.

10 Na borracha funcionalizada de dieno (A) são empregados dienos, preferencialmente 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetilbutadieno, 1-fenil-1,3-butadieno e/ou 1,3-hexadieno. Preferencialmente, e em especial, são empregados o 1,3-butadieno e/ou isopreno.

15 Monômeros vinil aromáticos são, no sentido da invenção, preferencialmente estireno, o-, m- e/ou p-metilestireno, p-tert-butil-estírol, α -metil-estírol, vinil-naftalina, divinil-benzeno, trivinil-benzeno e/ou divinil-naftalina. Preferencialmente, e em especial, é empregado o estireno.

Em uma forma preferencial de execução da invenção, as borrachas funcionalizadas de dieno (A) apresentam um teor de monômeros vinil aromáticos polimerizados de 0 até 60 % de peso, preferencialmente 15 até 45 % de peso, em um teor de dienos de 40 até 100 % de peso, preferencialmente 55 até 85 % de peso, sendo que o teor de 1,2-dienos (teor de vinila) nos dienos é de 0,5 até 95 % de peso, preferencialmente 10 até 85 % de peso, e que a soma dos monômeros vinil aromáticos polimerizados e dienos seja de 100%.

25 As borrachas funcionalizadas de dieno (A) compõem-se preferencialmente, e em especial, de 40-100 % de peso de 1,3-butadieno e 0-60 % de peso de estireno, sendo que o teor de grupos funcionais e/ou de seus sais é de 0,02 até 5 % de peso, relativos a 100 % de peso de borracha de dieno.

30 Grupos funcionais e/ou seus sais na borracha funcionalizada de dieno, são grupos de carboxila, hidróxi, amino, éster de ácido carbônico, amido de ácido carbônico ou ácidos sulfonados. Preferenciais são os grupos carboxila e hidróxi. Como sais, são preferenciais os carboxilatos alcalinos, alcalino-terrosos, de zinco e carboxilato de amônia, assim como sulfonatos alcalinos, alcalino-terrosos, de zinco e sulfonato de amônio.

Em uma forma especialmente preferencial de execução da invenção, existe (A) uma borracha funcionalizada de dieno de unidades repetidas com base em 1,3-butadieno e estireno, funcionalizada com grupos de hidróxi e/ou carboxila.

35 As borrachas funcionalizadas de dieno (A) são fabricadas preferencialmente através da polimerização de dienos, e eventualmente de monômeros vinil aromáticos em solução e

com subsequente introdução de grupos funcionais, como descrito, por exemplo, em DE 102008023885.6.

Por géis de estireno/butadieno (B) são compreendidos microgéis, fabricados através da reticulação de

5 SBR - copolímeros de estireno/butadieno com teores de estireno de 0 até 100 % de peso, preferencialmente 10 até 60 % de peso, e/ou

10 XSBR - copolímeros de estireno/butadieno e polímeros tampão com monômeros polares insaturados adicionais, como ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida, metacrilamida, ácido N-metóxi-metil-metacrilamida, ácido N-acetóxi-metil-metacrilamida, acrilonitrila, dimetilacrilamida, hidróxi-etil-acrilato, hidróxi-butil-acrilato, hidróxi-etil-metacrilato, hidróxi-propil-metacrilato, hidróxi-butil-metacrilato, etilenoglicol-dimetacrilato, butanodiol-dimetacrilato, trimetilopropano-trimetacrilato, pentaeritrita-tetra-metacrilato com teores de estireno de 0 até 99 % de peso e teores de um monômero polar polimerizado de 1 até 25 % de peso.

15 Nos géis de borracha de estireno/butadieno (B) são especialmente preferenciais os copolímeros XSBR de estireno-butadieno e polímeros tampão contendo hidróxi-etil-metacrilato, hidróxi-propil-metacrilato, hidróxi-butil-metacrilato, etilenoglicol-dimetacrilato, trimetilopropano-trimetacrilato e/ou pentaeritrita-tetra-metacrilato como monômeros polares insaturados. O termo copolímeros compreende também os polímeros constituídos de 2 ou
20 mais monômeros.

Os géis de borracha de estireno/butadieno possuem um tamanho de partículas de 5 até 1000, preferencialmente 20-400 nm (valor DVN conforme DIN 53 206) e índice de turgescência (Q_i) em tolueno de 1 até 25, preferencialmente 1 até 20. O índice de turgescência é calculado a partir do peso do gel contendo o solvente (após centrifugação a
25 20.000 rpm), e do peso do gel seco:

$$Q_i = \frac{\text{Peso do gel molhado}}{\text{peso do gel seco.}}$$

Para a determinação do índice de turgescência, deixam-se, por exemplo, 250 mg de gel SBR turgescendo sob agitação em 25 ml de tolueno por 24 horas. O gel é centrifugado e pesado e em seguida secado a 70°C até atingir a constância de peso, e novamente pesado.

30 Em uma forma preferencial de execução, nos géis de borracha de estireno/butadieno (B), trata-se de copolímeros XSBR de estireno/butadieno com um teor de grupos de hidroxila de 20 até 50 mg KOH/g. O teor de grupos de hidroxila dos géis de estireno/butadieno (B) é determinado por meio da transferência com acetanidrido e titulação do por este meio liberado ácido acético com KOH segundo DIN 53240 como número de
35 hidroxilas com a dimensão mg KOH/g de polímero.

A fabricação dos produtos de borracha de estireno/butadieno resultantes ocorre preferencialmente por polimerização em emulsão. Vide aqui, por exemplo, I. Franta, *Elastomers and Rubber Compounding Materials*, Amsterdam 1989, páginas 88 a 92.

5 (B), ocorre em estado de látex e pode, por um lado, ocorrer durante a polimerização por copolimerização com monômeros multifuncionais, prosseguimento da polimerização até altas transferências ou em processo de alimentação monomérica por polimerização em altas transferências internas, ou realizar-se seqüencialmente à polimerização por pós-reticulação ou também pela combinação de ambos os processos. Também é possível a fabricação por
10 polimerização na presença de reguladores, como por exemplo, tióis.

Na reticulação da borracha de estireno/butadieno por copolimerização com compostos multifuncionais com ação reticuladora, são empregados, preferencialmente, comonômeros multifuncionais com pelo menos dois, preferencialmente 2 a 4, ligações covalentes C=C copolimerizáveis, como o di-isopropenil-benzeno, divinil-benzeno, divinil-
15 éter, divinil-sulfato, dialil-ftalato, tralil-cianureto, trialil-isocianureto, 1,2-polibutadieno, N,N'-m-fenileno-maleinimida e/ou trialil-trimelitato. Além destes, são considerados: os acrilatos e metacrilatos de múltiplos, preferencialmente 2- até 4-, de álcoois de C2-C10, como etilenoglicol, propanodiol-1,2, butanodiol, hexanodiol, polietilenoglicol, com 2 até 20, preferencialmente 2 até 4 unidades de oxietileno, neopentilglicol, bisfenol A, glicerina,
20 trimetilolpropano, pentaeritrita, sorbitol e poliéster insaturado de di e polióis alifáticos, bem como ácido cis-butadieno, ácido fumárico e/ou ácido itacônico. Os compostos multifuncionais são empregados em quantidades de 0,5 até 15 % de peso, especialmente preferencial 1-10 %, considerada sobre a quantidade total de mistura monomérica.

A reticulação da borracha de estireno/butadieno em géis de borracha SBR pode
25 também ocorrer em forma de látex por pós-reticulação com produtos químicos de ação reticuladora. Produtos químicos apropriados de ação reticuladora são peróxidos orgânicos, por exemplo, dicumil-peróxido, t-butil-cumil-peróxido, Bis-(t-butil-peroxi-isopropil)benzol, Di-t-butil-peróxido, bibenzoil-peróxido, Bis-(2,4-dicloro-benzil)peróxido, bem como compostos orgânicos azo-compostos, como azobis-isso-butironitrila e azobis-ciclo-hexan-nitril, vem
30 como compostos di e poli-mercaptos, como di-mercapto-etano, 1,6-di-mercapto-hexano, 1,3,5-tri-mercapto-triazina, e borrachas polisulfídicas com terminações mercapto, como produtos de transformação terminados em mercapto de bis-cloretil-formal com polisulfito de sódio. A temperatura ótima para a execução da pós-reticulação é, por natureza, dependente da reatividade do agente de reticulação. Esta pode ser executada em temperaturas que vão
35 da temperatura ambiente até aprox. 170°C, eventualmente sob pressão elevada. Vide aqui Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, 4ª edição, Bd. 14/2, página 848.

Especialmente preferenciais agentes de reticulação são peróxidos. Neste contexto, remete-se, por exemplo, a EP-A 1 307 504.

Antes, durante e depois da pós-reticulação em forma de látex, pode-se eventualmente executar ainda um aumento das partículas por aglomeração.

5 As borrachas de estireno/butadieno produzidas em solventes orgânicos, podem também servir como produtos de partida para a produção de géis de borracha de estireno/butadieno. Neste caso, recomenda-se emulsificar em água a solução de borracha, mediante o auxílio de um emulsificante, e reticular recomenda-se posteriormente em água a assim obtida emulsão, antes ou depois da retirada do solvente orgânico, com reticuladores adequados.

10 Em uma forma preferencial de execução da invenção, o teor do gel de borracha de estireno/butadieno (B), considerado sobre 100 partes de peso da quantidade total em borracha, é de 1 até 100 partes do peso, preferencialmente, e em especial, 5 até 75 partes do peso. O termo quantidade total compreende tanto a borracha funcionalizada de dieno quanto também a eventualmente presente e anteriormente citada borracha.

15 As misturas de borracha, de acordo com a invenção, podem, ao lado das citadas borrachas funcionalizadas de dieno (A) e do gel de borracha de estireno/butadieno (B), como componentes (C) obter ainda outras borrachas, como a borracha natural ou também outras borrachas sintéticas. Enquanto presentes, sua quantidade fica comumente na faixa de 0,5 até 85, preferencialmente 10 até 75 % de peso, considerada sobre a quantidade total de borracha na mistura de borracha. A quantidade de borrachas adicionalmente subministradas se orienta novamente pela respectiva finalidade de aplicação das misturas de borracha de acordo com a invenção.

25 Borrachas adicionais são, por exemplo, borracha natural assim como borracha sintética.

Exemplarmente, são aqui listadas borrachas sintéticas conhecidas da literatura. Elas compreendem, entre outras

- | | | | |
|----|-------|---|---|
| | BR | - | Polibutadieno |
| | ABR | - | Butadieno/copolímeros de ácido acrílico C ₁ -C ₄ -alquil-éster |
| 30 | IR | - | Poliisopreno |
| | E-SBR | - | Copolímeros de estireno-butadieno com teor de estireno de 1-60, preferencialmente 20-50 % de peso, produzida por polimerização em emulsão |
| | IIR | - | Copolímeros de isobutileno-isopreno |
| | NBR | - | Copolímeros de butadieno-acrilonitrila com teor de acrilonitrila de 5-60, |
| 35 | | | Preferencialmente 10-40 % de peso |
| | HNBR | - | Borracha NBR parcial ou totalmente hidrogenada |
| | EPDM | - | Termopolímeros de etileno-propileno-dieno, |

assim como misturas destas borrachas. Para a fabricação de pneus de automóveis, são de especial interesse a borracha natural, E-SBR bem como SBR de solução com uma temperatura de vitrificação acima de -50°C , borracha de polibutadieno com alto teor cis (>90%), a qual foi produzida com catalisadores à base de Ni, Co, Ti ou Nd, assim como
 5 borracha de polibutadieno com um teor de vinila de até 80%, bem como suas misturas.

Como materiais de enchimento para as misturas de borracha de acordo com a invenção, são consideradas todas os conhecidos e na industria de borracha utilizados materiais de enchimento. Estes compreendem tanto materiais de enchimento ativos quanto
 10 inativos.

Mencionáveis são, por exemplo:

- sílica altamente dispersa, produzida, por exemplo, por precipitação de soluções de silicatos ou por hidrólise a chama de halóides de silício com superfícies específicas de 5-1000, preferencialmente 20-400 m^2/g (superfície BET), e com tamanho de
 15 partículas primárias de 10-400nm. As sílicas podem eventualmente estar presentes também como óxidos mistos, com outros óxidos metálicos, como óxidos de Al, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr, Ti;
- silicatos sintéticos, como silicato de alumínio, silicatos alcalino-terrosos, como silicato de magnésio ou silicato de cálcio, com superfícies BET de 20-400 m^2/g e diâmetro de partículas primárias de 10-400nm;
- 20 - silicatos naturais, como o caulim ou outras sílicas naturais;
- fibras de vidro e produtos de fibras de vidro (esteiras, fios) ou microesferas de vidro;
- óxidos metálicos, como óxido de zinco, óxido de cálcio, óxido de magnésio, óxido de alumínio;
- 25 - carbonatos metálicos, como carbonato de magnésio, carbonato de cálcio, carbonato de zinco;
- hidróxidos metálicos, como por exemplo, hidróxido de alumínio, hidróxido de magnésio;
- sulfatos metálicos, como sulfato de cálcio, sulfato de bário;
- 30 - fuligens: as fuligens a serem aqui utilizadas são fuligens produzidas pelos métodos de chama, canal, fornalha, gás, térmica, acetileno ou arco voltaico, possuindo superfícies de BET de 9-200 m^2/g , por exemplo, fuligens SAF, ISAF-HM, ISAF-LM, ISAF-HS, CF, SCF, HAF-LS, HAF, HAF-HS, FF-HS, SPF, XCF, FEF-LS, FEF, FEF-HS, GPF-HS, GPF, APF, SRF-LS, SRF-LM, SRF-HS, SRF-HM e fuligens MT, respectivamente de acordo com
 35 aSTM, fuligens N110, N219, N220, N231, N234, N242, N294, N326, N327, N330, N332, N339, N347, N351, N356, N358, N375, N472, N539, N550, N568, N650, N660, N754, N762, N765, N774, N787 e N990.

- géis de borracha, em especial as baseadas sobre polibutadieno e/ou policloropreno com tamanhos de partículas de 5 até 1000 nm.

Preferencialmente são empregadas como material de enchimento sílicas altamente dispersas e/ou fuligens.

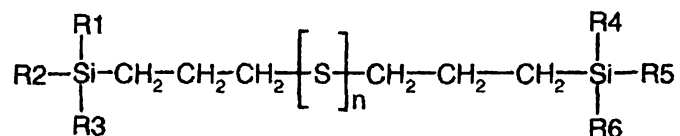
5 Os chamados materiais de enchimento podem ser empregados isoladamente ou na mistura. Em uma forma especialmente preferencial de execução, recebem as misturas de borracha, como materiais de enchimento, uma mistura de materiais de enchimento claros, como sílicas altamente dispersas, e fuligens, em que a relação de mistura de materiais de enchimento claros e fuligens é da ordem de 0,01:1 até 50:1, preferencialmente 0,05:1 até
10 20:1.

Os materiais de enchimento são, deste modo, empregados na faixa de 10 até 500 partes de peso, considerada sobre 100 partes de peso de borracha. Preferencialmente são empregadas 20 até 200 partes de peso.

15 Em uma forma adicional de execução da invenção, recebem as misturas de borracha ainda meios auxiliares para borracha, que, por exemplo, melhoram as propriedades de processamento das misturas de borracha, servem para a reticulação das misturas de borracha, melhoram as propriedades físicas dos particulares fins de aplicação dos vulcanizados fabricados a partir das misturas de borracha de acordo com a invenção, melhoram a transferência entre borracha e material de enchimento ou servem para a ligação
20 da borracha ao material de enchimento.

Meios auxiliares para borracha são, por exemplo, agentes de reticulação, como por exemplo, enxofre ou compostos fornecedores de enxofre, bem como aceleradores de reação, antioxidantes, estabilizadores de temperatura, protetores contra luz, antiozonantes, auxiliares de processamento, amaciantes, agente colante, propelentes, corantes, pigmentos,
25 ceras, cargas, ácidos orgânicos, silanos, retardadores, óxidos metálicos, óleos de expansão, como por exemplo, DAE (extrato aromático destilado), TDAE (extrato aromático destilado tratado), MÊS (solventes de extração leve), ERA (extrato aromático residual), TRAE (extrato aromático residual tratado), óleos naftênicos e óleos naftênicos pesados, bem como ativadores.

30 Como silanos adequam-se, por exemplo, os compostos descritos em EP A 1 318 172. Silanos preferenciais são compostos sulfurosos de organo-silício, como Bis(tri-alcóxi-silano-propil-polisulfano) com a seguinte fórmula estrutural:



com n = 2 até 6, preferencialmente no número central 2 ou 4 e

R1-R6 como idênticos ou diferentes restos de alcóxi com 1-12 átomos C, preferencialmente metóxi e/ou etóxi. Tais produtos estão disponíveis comercialmente com os nomes Silan Si 75 (n = 2) e como Silan Si 69 (n = 4), da empresa Evonik.

5 Os compostos de organo-silício sulfurosos são empregados conforme o objetivo em quantidades totais de 0,2 phr até 12 phr, consideradas sobre 100 partes de peso do total de borrachas.

10 A quantidade total de meios auxiliares para borracha encontra-se na faixa de 1 até 300 partes de peso, consideradas sobre 100 partes de peso do total de borrachas. Preferencialmente são empregadas 5 até 150 partes de peso de meios auxiliares para borracha.

15 Um objeto adicional da invenção é um método para a fabricação das misturas de borracha de acordo com a invenção, no qual são misturadas, em uma aparelhagem misturadora a temperaturas de 20 - 220°C, pelo menos uma borracha funcionalizada de dieno, com pelo menos um gel de borracha de estireno/butadieno e, eventualmente, outras borrachas, materiais de enchimento e meios auxiliares da borracha nas quantidades anteriormente citadas.

20 A fabricação da mistura pode ocorrer em um método de etapa única ou de várias etapas, preferencialmente de 2 a 3 etapas. A adição de enxofre e aceleradores preferencialmente na última etapa de mistura, por exemplo, sobre um cilindro, preferencialmente a temperaturas na faixa de 30 até 90°C.

Agregados adequados para a fabricação da mistura são, por exemplo, cilindros, amassadores, misturadores internos ou extrusoras misturadoras.

25 Um adicional objeto da invenção é a utilização das misturas de borracha de acordo com a invenção para a fabricação de vulcanizados de borracha, principalmente para a fabricação de pneus, em especial bandas de rodagem de pneus.

As misturas de borracha de acordo com a invenção prestam-se igualmente à fabricação de corpos moldados, por exemplo, para a fabricação de mantas de cabos, mangueiras, correias de tração, esteiras, revestimentos de cilindros, solas de sapatos, anéis de vedação e elementos de amortecimento.

30 Os exemplos a seguir servem para o esclarecimento da invenção, entretanto sem efeito limitante.

Exemplos

Fabricação de um gel de borracha de estireno/butadieno

35 Para o estudo de composto foi empregado um gel de borracha de estireno/butadieno, com uma $T_g = -15^\circ\text{C}$. Este gel possui uma parcela insolúvel em tolueno de 95% de peso. O índice de turgescência em toluol é de 7,4. O número de hidroxila é de 32,8 mg KOH / g de gel.

A fabricação do gel ocorreu por copolimerização de 12 horas a 5°C da seguinte mistura de monômeros na presença de 300 partes (considerado sobre as partes de monômero indicadas) de água, 4,5 partes de ácidos resínicos, 0,1 partes de paramentano-hidróxi-peróxido como iniciador, 0,07 partes de sódio-metileno-diamino-tetra-acetato, 0,05 partes de sulfato de ferro hepta-hidratado e 0,15 partes de hidróxi-sulfoxilato de sódio-formaldeído.

Monômeros	Partes quantitativas (partes de peso)
Butadieno	44,5
Estireno	46,5
Trimetilopropano-trimetacrilato	1,5
Hidróxi-etil-metacrilato	7,5

Em seguida a mistura foi aquecida, os monômeros restantes eliminados por destilação de vapor d'água em pressão reduzida e uma temperatura de 70°C. Foram adicionadas então 2 partes (consideradas sobre 100 partes do produto) do antioxidante 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol, consideradas sobre 100 partes do produto.

Depois, o látex foi adicionado a uma solução aquosa de cloreto de sódio/ácido sulfúrico, para provocar a coagulação. As partículas de borracha foram separadas, lavados com água e secadas a 50°C sob reduzida pressão.

Para a mistura de borracha, foi utilizada como borracha funcionalizada de dieno, uma borracha de estireno-butadieno (SBR) com a seguinte composição:

- Teor de vinila: 46% de peso, considerados sobre a borracha sem óleo,
- Teor de estireno: 24,5% de peso, considerados sobre a borracha sem óleo,
- Viscosidade Mooney: 52 ME, determinada como ML1+4 (100°C) conforme DIN 53 523,
- Teor de óleo: 29,1% de peso, considerados sobre borracha esticada em óleo,
- Funcionalidade COOH: 35 meq/kg

Para comparação, foi empregada uma borracha não funcionalizada de estireno-butadieno BUNA VSL 5025-2, um produto da Lanxess Deutschland GmbH (Lanxess), com a seguinte composição:

- Teor de vinila: 46% de peso, considerados sobre a borracha sem óleo,
- Teor de estireno: 24% de peso, considerados sobre a borracha sem óleo,
- Viscosidade Mooney: 50 ME, determinada como ML1+4 (100°C) conforme DIN 53 523,
- Teor de óleo: 27,5% de peso, considerados sobre a borracha esticada em óleo,

A composição das misturas de borracha estão resumidas na seguinte Tabela 1:

Tabela 1:

Substâncias empregadas em phr	Exemplo 1 comparação	Exemplo 2 comparação	Exemplo 3 comparação	Exemplo 4 Por experiência
BUNA VSL 5025-2 (não funcionalizada, comparação)	96,3	96,3	0	0
SBR (funcionalizada)	0	0	97,6	97,6
Polibutadieno alto cis (BUNA® CB 24, Lanxess)	30	30	30	30
Gel de borracha de estireno-butadieno	0	15	0	15
Sílica (ULTRASIL® 7000GR, Evonik)	90	90	90	90
Fuligem (VULCAN® J/N375), Cabot	7	7	7	7
Óleo TDAE (VIVATEC® 500, Hansen und Rosenthal)	10	10	8,7	8,7
Sabão de zinco (AKTIPLAST® GT) RheinChemie Rheingau GmbH)	3,5	3,5	3,5	3,5
Ácido esteárico (EDENOR® C 18 98-100), Cognis Deutschland GmbH	1	1	1	1
Antioxidante (VULKANOX® 4020/LG, Lanxess)	2	2	2	2
Antioxidante (VULKANOX® HS/LG, Lanxess)	2	2	2	2
Óxido de zinco (ZINKWEISS ROTSIEGEL®), Grillo Zinkoxid GmbH	2	2	2	2
Cera de proteção à luz (ANTILUX® 654, RheinChemie Rheingau GmbH)	2	2	2	2
Silan® (SI69, Evonik)	7,2	7,2	7,2	7,2
Sulfonamida (VULKALENT® E/C), Lanxess	0,2	0,2	0,2	0,2

Enxofre (MAHLSCHWEFEL 90/95 CHANCEL®), Solvay Barium Strontium	1,6	1,6	1,6	1,6
N-tert-butil-2-benzotiazol-sulfenamida (VULKACIT® NZ/EGC, Lanxess)	1,6	1,6	1,6	1,6
Difenil-guanidina (VULKACIT® D/C, Lanxess)	2,2	2,2	2,2	2,2

As acima citadas misturas (sem enxofre, N-tert-butil-2-benzotiazol-sulfenamida, difenilguanidina e sulfenamida), foram misturadas em uma primeira etapa em um amassador de 1,5 litros a 150°C. Depois a mistura foi retirada e arrefecida a temperatura ambiente por 24 horas e, em uma segunda etapa de mistura, novamente aquecida a 150°C no misturador.

- 5 Então, foi arrefecida e foram adicionados subsequente, em um cilindro a 40-60°C, os componentes da mistura enxofre e N-tert-butil-2-benzotiazol-sulfenamida, difenilguanidina assim como sulfenamida.

As acima citadas misturas foram vulcanizadas na prensa durante 20 minutos a 160°C. As propriedades dos respectivos vulcanizados estão listadas na Tabela 2.

10

Tabela 2:

Unidade de medida	Exemplo 1 comparação	Exemplo 2 comparação	Exemplo 3 comparação	Exemplo 4 Por experi- ência
Abrasão [mm ³] (DIN 53516)	100	97	94	86
Elasticidade de ricochete a 23°C [%]	32,5	28,5	34	31
Elasticidade de ricochete a 60°C [%]	55	59,5	62	62
tan δ a 0°C (amortecimento dinâmico a 10Hz)	0,350	0,430	0,452	0,486
tan δ a 60°C (amortecimento dinâmico a 10Hz)	0,112	0,097	0,100	0,094
tan δ máximo (sweep de amplitude MTS a 1Hz, 60°C)	0,183	0,162	0,154	0,144

Para aplicações em pneus é necessária uma baixa resistência de rolagem, a qual é então dada, quando são medidos no vulcanizado um alto valor da elasticidade de ricochete a 60°C, bem como um baixo valor para tan δ no amortecimento dinâmico em alta temperatura (60°C) e um baixo valor de tan δ máximo no *sweep* de amplitude. Como é visível a partir da Tabela 2, o vulcanizado do exemplo 4, de acordo com a invenção,

15

caracteriza-se por uma alta elasticidade de ricochete a 60°C, um baixo valor para $\tan \delta$ no amortecimento dinâmico em 60°C, assim como um baixo valor de $\tan \delta$ máximo no *sweep* de amplitude.

5 Para aplicações em pneus é necessária também uma alta resistência de escorregamento a molhado, a qual é então dada, quando o vulcanizado possui um alto valor de $\tan \delta$ no amortecimento dinâmico em baixa temperatura (0°C). Como é visível a partir da Tabela 2, o vulcanizado do exemplo 4, de acordo com a invenção, caracteriza-se por um alto valor de $\tan \delta$ no amortecimento dinâmico em baixa 0°C.

10 De resto, para aplicações em pneus, é necessária uma alta resistência à abrasão. Como é visível a partir da Tabela 2, o vulcanizado do exemplo 4, de acordo com a invenção, caracteriza-se por uma reduzida abrasão conforme DIN.

REIVINDICAÇÕES

1. MISTURA DE BORRACHA, **caracterizada** pelo fato de que contém (A) pelo menos uma borracha de dieno funcionalizada com uma cadeia polimérica, compreendendo unidades repetidas
5 com base em 1,3-butadieno e estireno e sendo funcionalizada com grupos hidróxi, grupos carboxila e/ou sais dos mesmos, em que o 1,3-butadieno está presente em uma quantidade de 55 até 85% em peso, o estireno está presente em uma quantidade de 15 até 45% em peso, e o teor de grupos funcionais ligados e/ou
10 seus sais é de 0,02 até 5% em peso, sendo que todos os pesos anteriormente mencionados são com base na borracha de dieno e (B) pelo menos um gel de borracha de estireno/butadieno XSBR, compreendendo grupos hidróxi em uma quantidade de 20 até 50 mg KOH/g e tendo um índice de turgescência em tolueno de 1 até 25
15 e um tamanho de partícula de 5 até 1000 nm, e (C) opcionalmente outras borrachas, materiais de enchimento e meios auxiliares para borracha.

2. MISTURA DE BORRACHA, de acordo a reivindicação 1, **caracterizada** por o teor do gel de borracha de
20 estireno/butadieno XSBR ser de 5 até 75 partes em peso, com base em 100 partes em peso da quantidade total de borracha dos componentes (A), (B) e (C).

3. MISTURA DE BORRACHA, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, **caracterizada** por o gel de borracha
25 de estireno/butadieno ser um copolímero XSBR de estireno/butadieno e polímero de enxerto, compreendendo hidróxi-etil-metacrilato, hidróxi-propil-metacrilato, hidróxi-butil-metacrilato, etilenoglicol-dimetacrilato, trimetilolpropano-trimetacrilato e/ou pentaeritritol-tetra-
30 metacrilato.

4. MÉTODO PARA FABRICAÇÃO DA MISTURA DE BORRACHA, conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado** por compreender a mistura, em uma aparelhagem
rnesturadora a temperaturas de 20 até 220°C, de pelo menos uma
35 borracha de dieno funcionalizada, com pelo menos um gel de

borracha de estireno/butadieno XSBR.

5. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado** por compreender adicionalmente a mistura de pelo menos uma borracha de dieno funcionalizada com outra ou outras 5 borrachas, materiais de enchimento e meios auxiliares para borracha.

6. USO DA MISTURA DE BORRACHA, conforme descrita em qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado** pelo fato de compreender a fabricação de pneus.