



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

(11) PI 0508643-4 B1

(22) Data do Depósito: 15/03/2005

(45) Data de Concessão: 29/09/2015
(RPI 2334)



(54) Título: CORREIA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE PAPEL OU CORREIA TÊXTIL E MÉTODO PARA AUMENTAR A RESISTÊNCIA AO CRAQUEAMENTO POR FLEXIBILIDADE DA MESMA

(51) Int.Cl.: C08G 18/10; C09D 175/04; C08K 3/36; D21F 3/00

(30) Prioridade Unionista: 16/03/2004 US 60/553,424

(73) Titular(es): ALBANY INTERNATIONAL CORPORATION

(72) Inventor(es): CHENG-KUANG LI, CRAYTON GREGORY TONEY

5 Campo da Invenção

10 Antecedentes da Invenção

A trama fibrosa celulósica recém-formada procede da seção de formação para uma seção de prensagem, que inclui uma série de apertos de prensagem. A trama fibrosa celulósica passa através dos apertos de prensagem suportada por uma estrutura de prensagem ou, como é freqüentemente o caso, entre duas dessas estruturas de prensagem. Nos apertos de prensagem, a trama fibrosa celulósica é sujeita a forças de compressão que pressionam a água para fora e que fazem aderir os fios de celulose na trama uns aos outros de modo a tornar a trama fibrosa celulósica numa folha de papel. A água é aceita pela estrutura ou estruturas de prensagem e, idealmente, não retorna à folha de papel.

A folha de papel finalmente procede para uma seção de secagem, que inclui pelo menos uma série de tambores ou cilindros secadores rotativos, que são interiormente aquecidos por vapor. A folha de papel

recentemente formada é direcionada num trajeto de serpentina sequencialmente ao redor de cada um na série de tambores por uma estrutura de secador, que segura a folha de papel apertadamente contra as superfícies dos tambores. Os tambores aquecidos reduzem o conteúdo de água da
5 folha de papel a um nível desejável através da evaporação.

Deve ser notado que as estruturas de formação, prensagem e de secagem tomam todas a forma de alças sem fim na máquina de papel e funcionam no modo de transportadores. Os filamentos da estrutura que corre ao longo da direção da operação da máquina de papel são refe-
10 ridos como filamentos da direção da máquina (MD); e os filamentos que cruzam os filamentos MD são referidos como filamentos cruzados da direção de máquina (CD). Deve ainda ser notado que a produção de papel é um processo contínuo, que procede a velocidades consideráveis. Quer dizer, a pasta fibrosa é continuamente depositada sobre a estrutura de
15 formação na seção de formação, enquanto uma folha de papel recém-fabricada é continuamente enrolada sobre roletes, depois de sair da seção de secagem.

As seções de prensagem tradicional incluem uma série de apertos formados por pares de roletes cilíndricos de prensagem adjacentes. Recentemente, foi constatado que o uso de apertos de prensagem
20 longos é vantajoso em relação ao uso de apertos formados por pares de roletes adjacentes. Quanto mais longa a trama puder ser sujeita a pressão no aperto, tanto mais água pode ser removida lá e, conseqüentemente, menos permanecerá para ser removida através de evaporação na se-
25 ção do secador.

Nas prensagens de aperto longas da variedade do tipo sapata, o aperto é formado entre um rolete de prensagem cilíndrico e uma sapata arqueada de pressão. A última tem uma superfície em forma de cilindro côncavo com um raio de curvatura próximo daquele do rolete de
30 prensagem cilíndrico. Quando o rolete e a sapata são trazidos para a proximidade física íntima, é formado um aperto que pode ser de cinco a dez vezes mais longo na direção de máquina do que um formado entre

dois roletes de prensagem. Isto aumenta o assim chamado tempo de residência da trama fibrosa no aperto longo, enquanto mantém o mesmo nível de força de pressão por centímetro quadrado usado numa prensagem de dois roletes. O resultado desta nova tecnologia de aperto longo tem sido um aumento drástico na retirada de água da trama fibrosa no aperto longo, quando comparado com apertos convencionais em máquinas de papel.

Uma prensagem de aperto longo do tipo sapata tipicamente necessita de uma correia especial. Esta correia é projetada para proteger o suporte, transporte e retirada de água da prensagem da trama fibrosa a partir do desgaste acelerado que resultaria do contato direto, de escorregamento sobre a sapata de pressão estacionária. Essa correia é feita, por exemplo, com uma superfície impermeável lisa que monta ou desliza sobre a sapata estacionária sobre um filme lubrificante de óleo. A correia desloca-se através do aperto a aproximadamente a mesma velocidade que a estrutura de prensagem, sujeitando, assim, a estrutura de prensagem a quantidades mínimas de fricção contra componentes estacionários.

Além de ser útil numa prensagem de aperto longo, a presente invenção também se relaciona com correias do processo usadas em outras aplicações de produção de papel e de processamento de papel, tais como a calandragem usada para alisar superfícies de papel aproveitando-se do período mais longo em que a trama de papel está sob uma carga de pressão. Além disso, outras correias usadas para transferir tramas de papel no processo de produção de papel também são sujeitas a tensão e abrasão, compressão e calor ambientais. Em todo o caso, as correias destas diversas variedades podem ser feitas, por exemplo, impregnando uma estrutura básica tecida, que toma a forma de uma alça sem fim, com uma resina de polímero sintético. De preferência, a resina forma um revestimento de alguma espessura predeterminada na superfície interna da correia, de forma que os filamentos a partir dos quais a estrutura básica é tecida podem ser protegidos do contato direto com o componente da sapata arqueada de pressão da prensagem de aperto longo.

É típica esta cobertura, que normalmente tem uma superfície lisa, impermeável para deslizar prontamente sobre a sapata lubrificada e impedir que qualquer do óleo lubrificante penetre a estrutura da correia, de modo a contaminar a estrutura ou estruturas de prensagem e trama fibrosa. Além disso, a superfície oposta ou superfície exterior também é coberta. Esta superfície pode ser lisa ou pode ter vazios, tais como ranhuras ou orifícios perfurados cegos para receber a água pressionada a partir da trama de papel ou estrutura(s) de presnagem.

Esse revestimento, por exemplo, um revestimento de uretano aplicado a uma correia do processo (que pode ser ranhurada ou não ranhurada), pode também servir de material de barreira para impedir a permeação da água a partir do lado do papel da correia para o lado da sapata, onde o revestimento de uretano está constantemente em contato com óleo hidráulico quente (~50-60°C).

Na prática, durante a operação de prensagem de aperto longo, a correia é sujeita a considerável tensão mecânica e térmica. Como a correia toma a forma de uma alça sem fim, é dirigida através do aperto de prensagem longo, sujeitando o revestimento a uma tensão repetida que pode, em última instância, conduzir a rachamento do revestimento.

A fadiga à flexão e a rachadura do revestimento de uretano das correias do processo é uma das deficiências do material de uretano atual. Este problema poderia ser mitigado ou eliminado usando uretano mais macio ou de ligações cruzadas. Todavia, materiais mais macios (numa escala de dureza aceitável como Shore C) ou com menos ligações cruzadas tendem a ser menos resistentes ao desgaste e podem permitir o fechamento de ranhuras em correias de ranhuras, o que, por sua vez, reduz o desempenho de retirada de água das correias. A fadiga e o desgaste à flexão também são problemas com coberturas de roletes usados em máquinas de papel.

Deste modo, existe a necessidade de melhorar a resistência à

fadiga de flexão, propagação de rachaduras e desgaste, assim como a delaminação de revestimentos de uretano em correias e coberturas de rolete do processo, além de retardar a permeação da água e óleo; e na resistência de correias ranhuradas ao fechamento das ranhuras.

5 Por exemplo, a resistência ao fechamento das ranhuras do revestimento numa correia ranhurada necessita tipicamente de resinas de elevado módulo dinâmico no regime de tensão baixa; isto é, tensões de menos de dez por cento. Em relação com isto, elastômeros de poliuretano fundido são todos copolímeros segmentados que consistem em fases
10 chamadas “fase dura” e “fase mole”. Além disso, estes elastômeros de poliuretano fundido podem ser feitos segundo um processo de uma etapa ou um processo de duas etapas. No processo de uma etapa, o macroglicol, isocianato e cura (também chamado de “extensor de cadeia”) são todos misturados em conjunto de uma vez. No processo de duas etapas, o
15 macroglicol e o isocianato são pré-reagidos, de modo a formar um pré-polímero. Este pré-polímero é subsequenteiramente reagido com a cura. A abordagem posterior é a mais comum para fazer grandes partes fundidas.

Os artigos de poliuretano fundido incluem uma grande variedade de formas e artigos produzidos despejando ou bombeando um poliuretano líquido reativo sobre um substrato ou sobre um molde. Esta
20 ampla categoria de processamento de poliuretano inclui os únicos processos de revestimento em espiral de passagem única (SPS) e passagens finas múltiplas (MTP) que foram ensinados anteriormente para produzir correias de processo, tais como correias para prensagem de sapata, calandras de sapata e correias de transferência de lâminas.
25

O aumento do módulo dinâmico (da resina de poliuretano) tipicamente exige o aumento da fração de volume da fase dura. Este aumento da fração de volume da fase dura pode ser alcançado aumentando o percentual ponderal do grupo isocianato (NCO), mudando o tipo
30 de NCO ou mudando a composição da cura.

Todavia, o aumento do módulo desta maneira geralmente aumenta o módulo dinâmico, assim como também a largura e a localiza-

ção da temperatura de transição de vidro. Portanto, em aplicações de elevada taxa de tensão, tais como aplicações de correia do processo de produção de papel, a mudança no percentual ponderal do conteúdo do segmento duro aumenta o risco de rachaduras por flexão.

5 As modificações de poliuretano acima notadas, que aumentam o módulo dinâmico sem mudar a temperatura de transição do vidro ou aumentam a dissipação de energia na ponta de rachadura, podem, em qualquer caso, aumentar a resistência de abrasão das correias de processo revestidas de poliuretano.

10 Até aqui, foi proposto o uso de nanopartículas para melhorar as propriedades de barreira e outras características de revestimento.

 A Patente US 6.616.814 refere-se ao uso de nanopartículas numa correia de prensagem. Todavia, só a superfície de uma camada exterior é equipada com as nanopartículas para fins de desgaste. Diz-se
15 que as nanopartículas na(s) superfície(s) exterior(es) resistente(s) ao desgaste pode(m) ser equipadas com cadeias de fluorcarbono para dar à camada exterior uma característica hidrofóbica.

 A Patente US 5.387.172 ensina roletes de plástico reforçados com fibra com uma resina sintética e um pó abrasivo de enchimento (ver,
20 por exemplo, coluna 3, linhas 37-65) com vários tamanhos de grão (ver, coluna 3, linha 66 – coluna 4, linha 19).

 A Patente US 5.298.124 é uma correia revestida de transferência para uso na produção de papel. O revestimento é um tipo de polímero e pode conter uma carga particulada de argila de caulim. Este en-
25 chimento proporciona uma rugosidade de superfície, que diminui com um aumento na pressão aplicada.

 A Patente US 6.036.819 é um método de aperfeiçoamento da capacidade de as correias revestidas serem limpas. O revestimento de polímero pode incluir uma carga particulada similar àquela revelada na
30 Patente US 5.298.124.

 A Patente US 6.136.151 é uma correia de prensagem, uma

cobertura de rolete de prensagem ou correia de sapata de aperto longo, que usa um enchimento de argila no revestimento polimérico. É uma alternativa às correias ensinadas na Patente US 5.298.124.

A Patente US 4.002.791 é uma correia de estrutura tecida de poliuretano revestido. O revestimento contém pó de casca de noqueira para aumentar o seu coeficiente de fricção.

A Patente US 4.466.164 é um equipamento de supercalandragem que usa um rolete elástico. O rolete metálico de núcleo tem um primeiro revestimento de material fibroso com resina de epóxi carregada com enchimento inorgânico (quartzo) impregnada no material fibroso e um segundo revestimento de resina de epóxi carregada com enchimento inorgânico formada sobre o primeiro revestimento.

A Patente US 6.200.248 é um rolete de cerâmica com composições de revestimento que incluem misturas de óxido de cromo e dióxido de titânio, assim como óxido de alumínio e óxido de zircônio.

A Patente US 6.200.915 é uma estrutura têxtil leve usada para sacos de ar (*air bags*) de automóveis. Entre outras cargas, são usadas vermiculite e mica para abaixar o valor de fricção.

A Patente US 6.290.815 é uma lâmina ou laminado de papel que contém partículas de saibro, que dão uma maior resistência à abrasão, ao mesmo tempo que retêm uma superfície lustrosa.

A Patente US 6.331.231 proporciona uma correia de transferência de trama de papel com boa liberação de papel. Misturam-se bolhas fechadas, microcápsulas ou um enchimento particulado no revestimento de resina polimérica.

A presente invenção é uma alternativa àquelas reveladas nas patentes acima para aperfeiçoamento de quaisquer e todas as características acima mencionadas de correias de processo revestidas de uretano e coberturas de roletes.

30

Sumário da Invenção

Conseqüentemente, a presente invenção é uma correia de

processo ou coberturas de rolete que incorporam nanopartículas nos seus revestimentos especificamente dirigidos para melhorar a resistência à fadiga de flexão, resistência à propagação de rachaduras, resistência ao fechamento de ranhuras e características aperfeiçoadas de desgaste, tais como desgaste devido à abrasão, de revestimentos de uretano em correias e coberturas de rolete do processo. A presente invenção também é dirigida a um meio de retardar a difusão e permeação de fluidos, tais como a água e óleo e combinações dos mesmos. Uma correia do processo de produção de papel ou correia têxtil, que compreende um revestimento baseado em uretano compreendendo nanopartículas, em que pelo menos uma das seguintes características é aperfeiçoada: resistência à propagação de rachaduras, resistência ao fechamento de ranhuras ou características de desgaste.

Este aperfeiçoamento é efetuado incorporando nanopartículas, a partir de cerca de 0,01% até mais ou menos 10% por peso, nos materiais de revestimento. O revestimento pode ser fusível, extrudável ou baseado em solvente, tal como um revestimento aquoso.

A presente invenção também descreve a modalidade de nanopartículas em uretanos fundíveis ou extrudáveis para melhorar a resistência a rachaduras de fadiga sem comprometer a resistência ao fechamento das ranhuras em correias ranhuradas ou coberturas de rolete. Estes aperfeiçoamentos também são efetuados para correias não ranhuradas.

A presente invenção proporciona que, por exemplo, antes de se misturar de uma cura e um pré-polímero, sejam dispersadas nanopartículas num ou em ambos estes materiais. Ou as nanopartículas podem ser pré-misturadas em substâncias a partir das quais é, depois, feito um pré-polímero ou as nanopartículas podem ser pré-dispersadas num plastificante. Em qualquer caso, o revestimento em si contém nanopartículas dispersadas através dele resultando nas características pretendidas, não apenas sobre a superfície do revestimento para propósitos de desgaste.

A presente invenção será, agora, descrita em detalhes mais

completos com referência sendo feita às Figuras abaixo identificadas.

Breve Descrição dos Desenhos

A presente invenção será, agora, descrita, à guisa de exemplo, em que será feita referência às seguintes Figuras em que:

5 a **Figura 1** é uma vista lateral em seção reta de uma prensagem de aperto longo do tipo de sapata;

a **Figura 2** é uma vista em perspectiva de uma correia feita de acordo com o método da presente invenção;

10 a **Figura 3** é uma vista em perspectiva de uma correia ranhurada;

a **Figura 4** é uma vista em seção reta da correia da Figura 2, que incorpora os ensinamentos da presente invenção;

15 a **Figura 5** é um gráfico que mostra o comprimento médio de rachadura por número de ciclos comparando um controle de resina de uretano com alumina não revestida e materiais de alumina revestida na resina; e

20 a **Figura 6** é um gráfico que mostra o comprimento médio de rachadura por número de ciclos comparando com um controle de resina de uretano e um material de argila modificada na resina de uretano.

Descrição Detalhada da Invenção

Nesta descrição, “compreende”, “compreendendo”, “contendo”, “tendo” e semelhantes podem ter o significado a eles atribuído na Lei de Patentes dos Estados Unidos e podem significar “inclui”, “incluindo” e
25 semelhantes. “Consistindo essencialmente em” ou “consiste essencialmente em” tem igualmente o significado atribuído na Lei de Patentes dos Estados Unidos e o termo é aberto, permitindo a presença de mais do que o que é recitado, na medida em que características básicas ou inovativas do que é recitado não sejam alteradas pela presença de mais do que é recitado, mas, exclui modalidades do estado da técnica.
30

É um objetivo desta invenção proporcionar sistemas elásticos de poliuretano para produtos de correias que têm melhorado a resistência a rachaduras, particularmente rachaduras por flexão. A rachadura por flexão é uma forma de crescimento da rachadura de fadiga ("FCG") acionada por tensões e esforços de encurvamento. A rachadura por flexão de elastômeros pode ser reduzida tornando um elastômero mais mole (por exemplo, de módulo dinâmico mais baixo), mas, em aplicações de produtos de correias, é muito importante que a rachadura por flexão melhorada seja obtida sem ter de diminuir o módulo. Caso contrário, não seria possível manter as ranhuras abertas em aplicações de correias ranhuradas. De modo semelhante, em aplicações de calandra de sapata, é desejável manter alguma dureza mínima (módulo), a fim de reter a resistência de abrasão. A presente invenção proporciona um método de aumentar a resistência à rachadura de flexão de um produto elastomérico de correias sem sacrificar o módulo (dureza).

É preferível poder aumentar o módulo dinâmico do material enquanto também se aumenta a resistência ao crescimento da rachadura por fadiga. Se o módulo dinâmico fosse aumentado, seria preferível obter aquele aumento sem aumentar a temperatura de transição de vidro do material. A resistência relativa de qualquer elastômero ao rachamento por flexão pode ser avaliada medindo as propriedades do crescimento de rachadura por fadiga de elevado esforço ou baixo esforço (FCG) de um elastômero.

As propriedades de FCG no regime de esforço elevado podem ser medidas com um equipamento de teste de Ross Flex (tal como, por exemplo, ASTM D- 1052; "*Measuring Rubber Deterioration – Cut Growth Using Ross Flexing Apparatus*"), em que a espessura da amostra pode ser mudada para criar diferentes níveis de esforço e taxas variáveis de rachadura. As propriedades de FCG no regime de baixo esforço podem ser avaliadas usando os conceitos de mecânica da rachadura e representando a taxa de crescimento da rachadura *versus* a energia de torque ou esforço como descrito na literatura técnica. Ver "*Fatigue and Fracture of*

Elastomers" (*Fadiga e Fratura de Elastômeros*) por G.J.Lake (in *Rubber Chemistry and Technology*, vol. **68** (3), 1995, pág. 435) e "*The Development of Fracture Mechanics for Elastomers*" (*O Desenvolvimento da Mecânica da Fratura Para Elastômeros*) por A.G. Thomas (in *Rubber Chemistry and Technology*, vol. **67** (3), 1994, pág. 50). No último método de teste, pode ser usado um espécime plano de teste de esforço e é também possível capturar dados do módulo dinâmico, ao mesmo tempo que estão sendo gerados os dados de crescimento da rachadura de fadiga. Muitos elastômeros têm comportamento visco-elástico não linear, o que significa que o módulo dinâmico desviar-se-á algo com a magnitude do esforço dinâmico ou tensão dinâmica.

A presente invenção propicia um método de aperfeiçoamento da resistência ao crescimento da rachadura de fadiga, que compreende a adição de nanopartículas ao poliuretano. Existem muitos métodos diferentes de preparação de sistemas de resina de poliuretano para revestimento, fundição ou similar; aqueles com conhecimento na técnica reconhecerão os diferentes modos em que as partículas inorgânicas podem ser integradas no poliuretano.

Podem ser usados vários materiais diferentes baseados em uretano para o revestimento da presente invenção, incluindo qualquer daqueles tipicamente usados para correias e coberturas de rolete em vários processos nas indústrias têxtil e do papel. Esses uretanos podem ser uretanos fundíveis ou extrudáveis. Para uso na presente invenção, os uretanos podem também ser baseados em água, resinas capazes de serem moídas ou espumas. Certas aplicações podem determinar o tipo de uretano que é usado.

De acordo com a presente invenção, a quantidade de nanopartículas adicionadas ao revestimento baseado em uretano é experimentalmente determinada para cada sistema e geralmente pode situar-se entre aproximadamente 0,01% até cerca de 10%, aproximadamente de 0,1% até cerca de 5%, de preferência desde mais ou menos 1% até aproximadamente 5%, inclusive, em peso do peso total da mistura.

As nanopartículas (partículas situadas em tamanho desde, por exemplo, 1 até 100 nm) que podem ser usadas no revestimento de correia da presente invenção incluem, mas, sem limitação, argila, negro de fumo, sílica, carboneto de silício ou óxidos metálicos tais como alumina. As nanopartículas podem estar presentes em vários tamanhos, em que as nanopartículas individuais não são de tamanho uniforme, mas, no total, não excedem uma distribuição de tamanho médio de 100 nm. As nanopartículas da invenção também podem ser na forma de “plaquetas”, em que a largura média de uma plaqueta pode ser de mais ou menos 1 nm ou maior, mas, situando-se num comprimento desde mais ou menos 100-500 nm, de preferência 200-300 nm. A faixa de tamanho preferida das nanopartículas é menor ou igual a 40 nm. Os óxidos metálicos podem incluir várias formas de óxido de alumínio, óxido de titânio, óxido de ferro, óxido de zinco, óxido de índio, óxido de estanho, óxido de antimônio, óxido de cério, óxido de ítrio, óxido de zircônio, óxido de cobre, óxido de níquel e/ou óxido de tântalo e combinações dos mesmos. Por exemplo, numa modalidade, foi adicionada alumina, que não é revestida, epoxissilana revestida ou octilsilana revestida a 1% por peso.

As argilas usadas podem incluir montmorilonita tal como, mas, sem limitação, Cloisite® 30B, saponita, hectorita, mica, vermiculita, bentonita, nontronita, beidelita, volconscoita, manadiita e queniaita e combinações das mesmas. As argilas usadas na invenção podem incluir produtos de ocorrência natural ou argilas quimicamente modificadas.

No caso particular de minerais de aluminossilicatos de ocorrência natural tais como a argila, a argila tem uma estrutura em camadas semelhante a lâmina de tal forma que as camadas individuais podem ser separadas em lâminas, de tal maneira que as plaquetas individuais de argila são nano-dimensionadas. A plaqueta individual pode ser aproximadamente de 1 nm de espessura e a relação de aspecto pode ser de 100-1000. Quando as plaquetas são completamente separadas em lâminas de tal forma que o nanocomposto tenha camadas discretas de silicato, a argila é dita ser “esfoliada”. Quando algumas das camadas de sili-

cato estão ainda empilhadas face a face e a resina penetrou até certo ponto no espaço entre as lâminas, a argila é dita ser “intercalada”. É também possível que a argila assuma um mistura de formas.

Os revestimentos de uretano são gerados misturando um
 5 pré-polímero de uretano com uma cura. A reação de cura entre o pré-polímero e a cura ocasiona a extensão do pré-polímero, a ramificação do pré-polímero e a formação de uma rede de ligações cruzadas. Para os propósitos desta invenção, o termo “pré-polímero” significa o produto de reação formado quando é feito reagir um excesso de monômero orgânico
 10 de diisocianato com um macroglicol ou mistura de macroglicol.

Os poliuretanos são formados quando são usados extensores de cadeia de diol, tais como polialquilmetileno éter glicóis e ligações de álcool a isocianatos para formar encadeamentos de uretano. Qualquer isocianato útil na preparação de poliuretanos a partir de poliéter glicóis,
 15 isocianatos e dióis pode ser usado nesta invenção. Incluem, mas, sem limitação, 2,4-tolueno diisocianato, 2,6-tolueno diisocianato (“TDI”), 4,4'-difenilmetano diisocianato ou (“MDI”), 4,4'-d ciclohexilmetano diisocianato (“H₁₂MDI”), 3,3'-dimetil-4,4'-bifenil diisocianato (“TODI”), 1,4-benzeno diisocianato, trans-ciclohexano-1,4-diisocianato, 1,5-naftaleno diisocianato (“NDI”), 1,6-hexametileno diisocianato (“HDI”), 4,6-xileno diisocianato, isoforona diisocianato (“IPDI”) e combinações dos mesmos. A invenção também proporciona poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos e aromáticos, por exemplo, os alquilenos diisocianatos e os aril diisocianatos. MDI e TDI são preferíveis para uso na presente invenção.

25 Os macroglicóis úteis na preparação de produtos de nanocompostos de uretano da invenção podem ter um peso molecular de número médio (MW) de pelo menos 250, por exemplo, poliéteres, poliéster macroglicóis e semelhantes. O peso molecular de número médio do macroglicol pode ser tão alto quanto, por exemplo, aproximadamente
 30 10.,000 ou tão baixo quanto mais ou menos 250.

Um macroglicol de MW elevado preferido é um polialquilenos éter macroglicol tendo uma fórmula geral HO(RO)_nH, em que R é um ra-

dical alquilenos e n é um inteiro suficientemente grande para que o poliéster macroglicol tenha um peso molecular de número médio de pelo menos cerca de 250. Esses polialquilenos éter macroglicólicos são bem conhecidos e podem ser preparados pela polimerização de éteres cíclicos, tais como alquilenos óxidos e glicólicos, dihidroxiéteres e similares, empregando métodos conhecidos na técnica.

Outro macroglicol preferido de MW elevado é um poliéster macroglicol. Os poliésteres macroglicólicos podem ser preparados fazendo reagir ácidos dibásicos (normalmente ácido adípico, mas, outros componentes, tais como ácido sebácico ou ftálico, podem estar presentes) com dióis tais como etilenoglicol; 1,2-propileno glicol; 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol; dietileno glicol; tetrametileno éter glicol e semelhantes. Outro poliéster macroglicol útil pode ser obtido pela polimerização de adição de ϵ -caprolactona na presença de um iniciador.

Outros macroglicólicos úteis incluem policarbonatos, que estão comercialmente disponíveis a partir de Bayer (Leverkusen, Alemanha), e macroglicólicos, que têm dois grupos de hidroxilas e cujo esqueleto é obtido por polimerização ou copolimerização desses monômeros, tais como butadieno e isopreno. Macroglicólicos particularmente preferidos úteis na invenção podem incluir dihidroxipoliésteres, politetrametileno éter glicólicos (PTMEG) e os policarbonatos.

Uma "cura" é um composto ou mistura de compostos, tais como uma mistura de cura, que liga moléculas longas em conjunto e, assim, completam uma reação de polímero. Uma cura também pode ser um "extensor de cadeia" no contexto da presente invenção. Em sistemas de poliuretano, a cura é compreendida de compostos terminados em hidroxil (ou amina) que reagem com grupos de isocianatos presentes na mistura. Os exemplos de curas ou extensores de cadeia de diol podem ser etilenoglicol, 1,2-propilenoglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, dietilenoglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-1,5-pentanodiol, 2-metil-2-etil-1,3-propanodiol, 1,4-bis(hidroxietoxi)benzeno, bis(hidroxietileno)tere-

ftalato, hidroquinona bis(2-hidroxietil) éter (HQEE) e combinações dos mesmos. Os exemplos de curas ou extensores de cadeia de diamina incluem, mas, sem limitação, 1,2-etilenodiamina, 1,6-hexanodiamina, 1,2-propanodiamina, 4,4'-metileno-bis(3-cloroanilina) (também conhecida
 5 como 3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilmetano) ("MOCA" ou "Mboca"), dimetiltoluenodiamina ("DMTDA"), 4,4'-diaminodifenil-metano ("DDM"), 1,3-diaminobenzeno, 1,4-diamino-benzeno, 3,3'-dimetoxi-4,4'-diamino bifenil, 3,3'-dimetil-4,4'-diamino bifenil, 4,4'-diamino bifenil, 3,3'-dicloro-4,4'-diamino bifenil e combinações dos mesmos.

10 As curas também úteis na presente invenção incluem, mas, sem limitação, 4,4'-metileno-bis(2-cloroanilina) (MBCA); 4,4'-metileno-bis(3-cloro-2,6 dietilanilina) (MCDEA); dietil tolueno diamina (DETDA); butil terciário tolueno diamina (TBTDA); dimetiltio-toluenodiamina; trimetileno glicol di- p-amino-benzoate; metilenodianilina (MDA); complexo
 15 de metilenodianilina-cloreto de sódio (Caytur® 21 e 31 de Uniroyal Chemical Company, Inc). Numa modalidade preferida, é usada uma mistura de curas de diol e amina.

Não são necessários catalisadores para preparar os poliuretanos ou poliuretano uréias, mas, proporcionam vantagens no seu fabri-
 20 co. Os catalisadores mais extensamente usados são compostos de aminas terciárias e organo-estanho e podem ser usados no processo de uma etapa, na produção de pré-polímeros e na produção de poliuretanos ou poliuretano uréias a partir de pré-polímeros.

Podem ser incorporados aditivos no poliéter glicol, pré-poli-
 25 mero ou poliuretano através de técnicas conhecidas. Os aditivos úteis incluem agentes de ramificação polihidroxifuncionais; deslustrantes (por exemplo, dióxidos de titânio, sulfeto de zinco ou óxido de zinco); colorantes (por exemplo, tinturas); estabilizadores (por exemplo, anti-oxidantes tais como fenóis e aminas bloqueados); estabilizadores contra a luz ultravioleta; estabilizadores térmicos etc.); cargas; retardantes de chama; pigmentos; agentes antimicrobianos; agentes anti-estáticos; embranquecedores ópticos; extensores; auxiliares de processamento; incrementadores
 30

de viscosidade; plastificantes, e outros aditivos funcionais.

Antes de se misturar a cura e o pré-polímero, são pré-dispersadas nanopartículas na cura ou no pré-polímero ou pré-dispersadas tanto na cura como no pré-polímero. Ou as nanopartículas podem ser
5 pré-misturadas em substâncias a partir das quais é, então, produzido um pré-polímero. Nalgumas aplicações, pode ser vantajoso dispersar as nanopartículas num aditivo, tal como um plastificante.

Com referência, agora, às várias Figuras, é mostrada uma prensagem de aperto longo (LNP) do tipo de sapata para a retirada de água de uma trama fibrosa sendo processada num produto de papel numa
10 máquina de papel numa vista lateral em seção reta na Figura 1. O aperto de prensagem 10 é definido por um rolete de prensagem cilíndrico macio 12 e uma sapata arqueada de pressão 14. A sapata arqueada de pressão 14 tem a proximadamente o mesmo raio de curvatura que o rolete de prensagem cilíndrico 12. A distância entre o rolete de prensagem
15 cilíndrico 12 e a sapata arqueada de pressão 14 pode ser ajustada por meios hidráulicos operativamente ligados à sapata arqueada de pressão 14 para controlar a carga do aperto 10. O rolete de prensagem cilíndrico macio 12 pode ser um rolete de coroa controlado combinado com a sapata
20 arqueada de pressão 14, para obter um perfil de pressão de aperto no nível transversal da máquina.

A estrutura de correia sem fim 16 estende-se numa alça fechada através do aperto 10, separando o rolete de prensagem 12 da sapata arqueada de pressão 14. Uma estrutura de prensagem 18 e uma
25 trama celulósica fibrosa 20 sendo processadas numa lâmina de papel passam em conjunto através do aperto 10, conforme indicado pelas setas na Figura 1. A trama fibrosa 20 é suportada pela estrutura de prensagem 18 e entra contato com o rolete de prensagem cilíndrico liso 12 no aperto 10. A trama fibrosa 20 e a estrutura de aperto 18 procedem através do aperto 10, conforme indicado pelas setas.
30

Alternativamente, a trama fibrosa 20 pode prosseguir através do aperto 10 entre duas estruturas de prensagem 18. Nessa situação, o

rolete de prensagem 12 pode ser liso ou provido de meios de volume vazios, tais como ranhuras ou orifícios perfurados cegos.

Num ou noutro caso, o lado de estrutura de correia sem fim 16 que confronta a estrutura de prensagem 18 pode também ser liso ou
5 provido de meios de volume vazios.

Em qualquer caso, a estrutura de correia sem fim 16, também se deslocando através do aperto 10 conforme indicado pelas setas, ou seja, no sentido contrário ao movimento dos ponteiros do relógio, conforme representado na Figura 1, protege a estrutura de aperto 18 do
10 tato de escorregamento direto contra a sapata arqueada de pressão 14 e desliza sobre a mesma sobre um filme lubrificante de óleo. A estrutura de correia sem fim 16, conseqüentemente, deve ser impermeável a óleo, de forma que a estrutura de aperto 18 e a trama fibrosa 20 não fiquem, assim, contaminadas.

15 Uma vista em perspectiva da correia de aperto longo 16 é provida na Figura 2. A correia 16 tem uma superfície interna 28 e uma superfície exterior 30.

A Figura 3 é uma vista em perspectiva de uma modalidade de correia ranhurada 32. A correia 32 tem uma superfície interna 34 e uma
20 superfície exterior 36. A superfície exterior 36 é provida de uma pluralidade de ranhuras 38, por exemplo, na direção longitudinal em torno da correia 32 para armazenamento temporário da água prensada a partir da trama fibrosa 20 ou estrutura de aperto 18 no aperto de prensagem 10.

Um revestimento de resina é aplicado na superfície interna
25 34 e na superfície exterior 36 da correia 32. À medida que a superfície interna 34 desliza através da sapata arqueada de pressão lubrificada 14, o revestimento torna idealmente a correia impermeável ao óleo e à água.

Numa modalidade, a presente invenção é uma correia do processo ou cobertura de rolete com um revestimento de uretano de tal
30 modo que o revestimento incorpora nanopartículas como um meio de melhorar a fadiga à flexão, a propagação de rachaduras, a resistência ao fe-

chamento de ranhuras e as características de desgaste do revestimento. O revestimento da presente invenção também proporciona um meio aperfeiçoado para retardar a difusão e a permeação tanto da água quanto do óleo, entre outros fluidos, através da camada de revestimento. Os aperfeiçoamentos acima são efetuados incorporando nanopartículas (por exemplo, até 10% em peso) no revestimento baseado em uretano.

Voltando, agora, para a Figura 4, é ali mostrada uma seção reta de um exemplo de uma correia 1 tendo as propriedades e características pretendidas. Brevemente, a base 2 pode assumir uma variedade de formas, tecidas ou não tecidas tendo um primeiro lado 3 e um segundo lado 4. Na modalidade mostrada na Figura 4, o primeiro lado 3 da base 2 é coberto com o revestimento de uretano 5 que incorpora as nanopartículas 6.

Como correia de prensagem ou correia de prensagem de sapata de aperto longo, a base pode ser qualquer estrutura comumente usada disponível para uma pessoa qualificada na técnica. A correia em qualquer caso pode ser sem fim ou costurável à máquina. Como cobertura de rolete de prensagem, poderiam ser usadas diferentes estruturas de reforço, conforme necessário, para dar à cobertura de rolete a integridade estrutural adequada, conhecida daqueles qualificados na técnica.

Os seguintes exemplos ilustram a presente invenção com mais detalhe.

Exemplos

Exemplo 1

Foi produzida uma amostra de um sistema de resina de poliuretano inalterado usado como sistema de poliuretano convencional a partir de um pré-polímero de poliéter MDI. A cura foi uma mistura de estensores de cadeia convencionais selecionados a partir da classe de aminas e dióis aromáticos. A composição da mistura foi selecionada de tal forma a conferir vida de trabalho (“duração no recipiente”) e dureza adequadas, quando se mistura num misturador de laboratório de bancada

convencional. A mistura de cura foi misturada com as nanopartículas antes de se misturar com o pré-polímero. O método aqui descrito também foi usado no Exemplo 42.

Foram supridas nanopartículas de alumina (tamanho médio de partícula de 37 nm) por Nanophase. Foram também supridas partículas de óxido de zinco (tamanho médio de partícula de 36 nm) por Nanophase. O fornecedor também supriu estas partículas pré-tratadas. Tratadas por “epoxissilana” significa que a partícula foi pré-tratada com (3-glicidoxipropil)trietoxissilana. “Octilsilana” significa que a partícula foi tratada com n-octiltrietoxissilana. Cloisite 20A, Cloisite 30B e Cloisite Na⁺ foram fornecidos por Southern Clay Products, Inc. A argila de Na⁺ não teve nenhum modificador orgânico, enquanto 20A e 30B representam diferentes tipos de argilas organicamente modificadas.

O estado de dispersão das plaquetas de argila no composto final (por exemplo, “intercaladas” *versus* “esfoliadas”) foi controlado variando as condições de preparação da amostra.

Os materiais foram testados num Teste de Crescimento de Rachadura Plana de Fadiga de Tensão. O composto A compreendeu 1,58% em volume de alumina revestida de octilsilana. O composto B compreendeu 1,0 % em peso de Cloisite 20A esfoliada, que correspondeu a 0,62% em volume de Cloisite 20A. O composto C compreendeu 0,56 % em volume de Cloisite 30 B esfoliada. O teste FCG foi conduzido com um pulso *haversine* com uma tensão mínima de 0%. O teste FCG foi feito sobre uma faixa de esforços. Os dados mostrados abaixo nas Tabelas 1-3 representam a média de dados tomados sobre 4 ou 5 réplicas, variando o esforço tênsil dinâmico.

Tabela 1 Teste de Tensão Plana FCG a 5% de Esforço Tênsil Dinâmico				
Composição	Módulo Dinâmico (MPa)	Taxa de Crescimento de Rachadura de Fadiga (mm/ciclo)	Módulo Dinâmico Normalizado	FCG Normalizado
Fundido não preenchnido	83	1,57E-03	1	1,00
A	84	4,45E-04	1,01	0,29
B	88	4,12E-04	1,06	0,26
C	92	4,28E-04	1,11	0,27

Tabela 2 Teste de Tensão Plana FCG a 7% de Esforço Tênsil Dinâmico				
Composição	Módulo Dinâmico (MPa)	Taxa de Crescimento de Rachadura de Fadiga (mm/ciclo)	Módulo Dinâmico Normalizado	FCG Normalizado
Fundido não preenchnido	73	5,02E-03	1	1,00
A	73	1,675E-03	0,99	0,33
B	85	7,06E-04	1,16	0,14
C	80	1,30E-04	1,10	0,26

Tabela 3 Teste de Tensão Plana FCG a 9% de Esforço Tênsil Dinâmico				
Composição	Módulo Dinâmico (MPa)	Taxa de Crescimento de Rachadura de Fadiga (mm/ciclo)	Módulo Dinâmico Normalizado	FCG Normalizado
Fundido não preenchedo	64	1,41E-02	1	1,00
A	62	2,85E-03	0,98	0,20
B	68	2,25E-03	1,07	0,16
C	69	2,84E-03	1,09	0,20

Estes resultados são surpreendentes, porque mostram que a taxa de crescimento da rachadura de fadiga num material nano-modificado pode ser menor do que 30% da taxa num material não modificado misturado sob as mesmas condições. Além disso, este aumento na resistência ao crescimento da rachadura de fadiga pode ser obtido sem perda do módulo. De fato, nalguns casos, ocorre lento crescimento da rachadura, mesmo quando o módulo do material aumenta.

As amostras foram todas testadas por métodos padrão de inchamento de solvente para densidade relativa de ligações cruzadas, que indicou que o aumento na resistência ao crescimento da rachadura de fadiga não poderia ser atribuído a quaisquer desvios para baixo na densidade de ligações químicas cruzadas. Deste modo, o aumento na resistência ao crescimento da rachadura de fadiga pode ser imputado a interações entre a rachadura crescente e as partículas dispersadas.

Os resultados acima sugerem que as diferenças entre materiais modificados e não modificados são mantidas, mesmo à medida que

os esforços aumentam. Deste modo, as diferenças serão observadas, mesmo num teste de esforço elevado tal como um teste Ross Flex, no Exemplo 42.

Exemplo 42

5 O calibrador das amostras preparadas foi ajustado de tal modo que as amostras rachassem a uma taxa mensurável dentro de um período razoável de tempo, por exemplo, dentro de um segmento de teste de 50.000 ciclos. O esforço tênsil máximo teórico foi de 29% - 31%. A natureza do teste não permite determinar o módulo dinâmico no curso do
10 teste. Todavia, a rigidez ou dureza relativas da resina podem ser avaliadas com usando um Shore C Durometer digital, conforme ASTM D -2240.

 O comportamento de FCG pode ser coletado a partir de uma representação do comprimento da rachadura *versus* o número de ciclos de flexão ou a partir de uma tabulação dos comprimentos da rachadura a
15 um dado número de ciclos. Os dados Ross Flex refletem a média de 4 réplicas (Figura 5).

 A dureza reflete a média de resultados gerados sobre 6 réplicas, mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 Dureza Média de Materiais Modificados e Não Modificados		
Composição	Comprimento Médio da Rachadura a 5.000 Ciclos	Shore C Digital
0% em volume de partículas	25,4	69,6
1.58% em volume de alumina não revestida	10,9	67,9
1.58% em volume de alumina revestida com epoxissilana	6,8	68,8

Os pequenos desvios na dureza são insignificantes e não podem responder pelo grande desvio nas taxas de rachadura (a precisão do durômetro é +/- 1 unidade).

- 5 A Figura 6 mostra um gráfico que representa o comprimento médio da rachadura em milímetros durante um certo número de ciclos, para um material modificado por argila.

As modificações para o acima descrito seriam óbvias para aquelas pessoas de capacidade ordinária na técnica, mas, não levariam a
 10 invenção assim modificada para além do âmbito das reivindicações anexas. Por exemplo, embora a discussão da presente invenção se refira a correias de processo e coberturas de roletes, ela tem aplicabilidade a outras correias na indústria da produção de papel e outras aplicações industriais.

- 15 Todos os documentos citados neste Pedido ("documentos aqui citados") e todos os documentos citados ou referenciados nos documentos aqui citados ficam aqui incorporados por referência. Além disso,

quaisquer instruções ou catálogos do fabricante para quaisquer produtos citados ou mencionados em cada um dos documentos do Pedido ou documentos aqui citados são incorporados por referência. Os documentos incorporados por referência neste texto ou quaisquer ensinamentos aqui

5 podem ser usados na prática desta invenção. Os documentos incorporados por referência neste texto não são admitidos como sendo do estado da técnica.

REIVINDICAÇÕES

- 1 - Correia do Processo de Produção de Papel ou Correia Têxtil**, que compreende um revestimento baseado em uretano compreendendo nanopartículas, **caracterizada** por que o revestimento compreende nanopartículas selecionadas a partir do grupo que consiste em: argila, negro de carbono, carboneto de silício ou de óxidos metálicos ou combinações dos mesmos, sendo as nanopartículas dispersas através do referido revestimento.
- 2 - Correia do Processo de Produção de Papel ou Correia Têxtil**, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizada** por que as nanopartículas situam-se em tamanho desde 1 até 100 nanômetros.
- 3 - Correia do Processo de Produção de Papel ou Correia Têxtil**, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizada** por que as nanopartículas estão numa quantidade entre 0,01% até 10% em peso.
- 4 - Correia do Processo de Produção de Papel ou Correia Têxtil**, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizada** por que as nanopartículas estão numa quantidade entre 0,1% até 5% em peso.
- 5 - Correia do Processo de Produção de Papel ou Correia Têxtil**, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizada** por que as nanopartículas estão numa quantidade entre 1% até 5% em peso.
- 6 - Correia do Processo de Produção de Papel ou Correia Têxtil**, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizada** por que o referido uretano é extrudável.
- 7 - Correia do Processo de Produção de Papel ou Correia Têxtil**, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizada** por que o referido uretano é fundível.
- 8 - Correia do Processo de Produção de Papel ou Correia Têxtil**, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizada** por que o referido uretano é uma espuma.

9 - Correia do Processo de Produção de Papel ou Correia Têxtil, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizada** por que o referido uretano é baseado em água.

10 - Correia do Processo de Produção de Papel ou Correia Têxtil, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizada** por que o referido uretano é uma resina capaz de ser moída.

11 - Correia do Processo de Produção de Papel ou Correia Têxtil, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** por que as nanopartículas modificadas de argila no revestimento são compreendidas de montmorilonita, saponita, hectorita, mica, vermiculita, bentonita, nontronita, beidelita, volconscoita, manadiita ou quenaiita ou combinações das mesmas.

12 - Correia do Processo de Produção de Papel ou Correia Têxtil, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizada** por que as referidas nanopartículas de óxidos metálico no revestimento são compreendidas de óxido de alumínio, óxido de titânio, óxido de ferro, óxido de zinco, óxido de índio, óxido de estanho, óxido de antimônio, óxido de cério, óxido de ítrio, óxido de zircônio, óxido de cobre, óxido de níquel ou óxido de tântalo ou combinações dos mesmos.

13 - Correia do Processo de Produção de Papel ou Correia Têxtil, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizada** por que as referidas nanopartículas melhoram a resistência à permeação da água ou óleo através do referido revestimento.

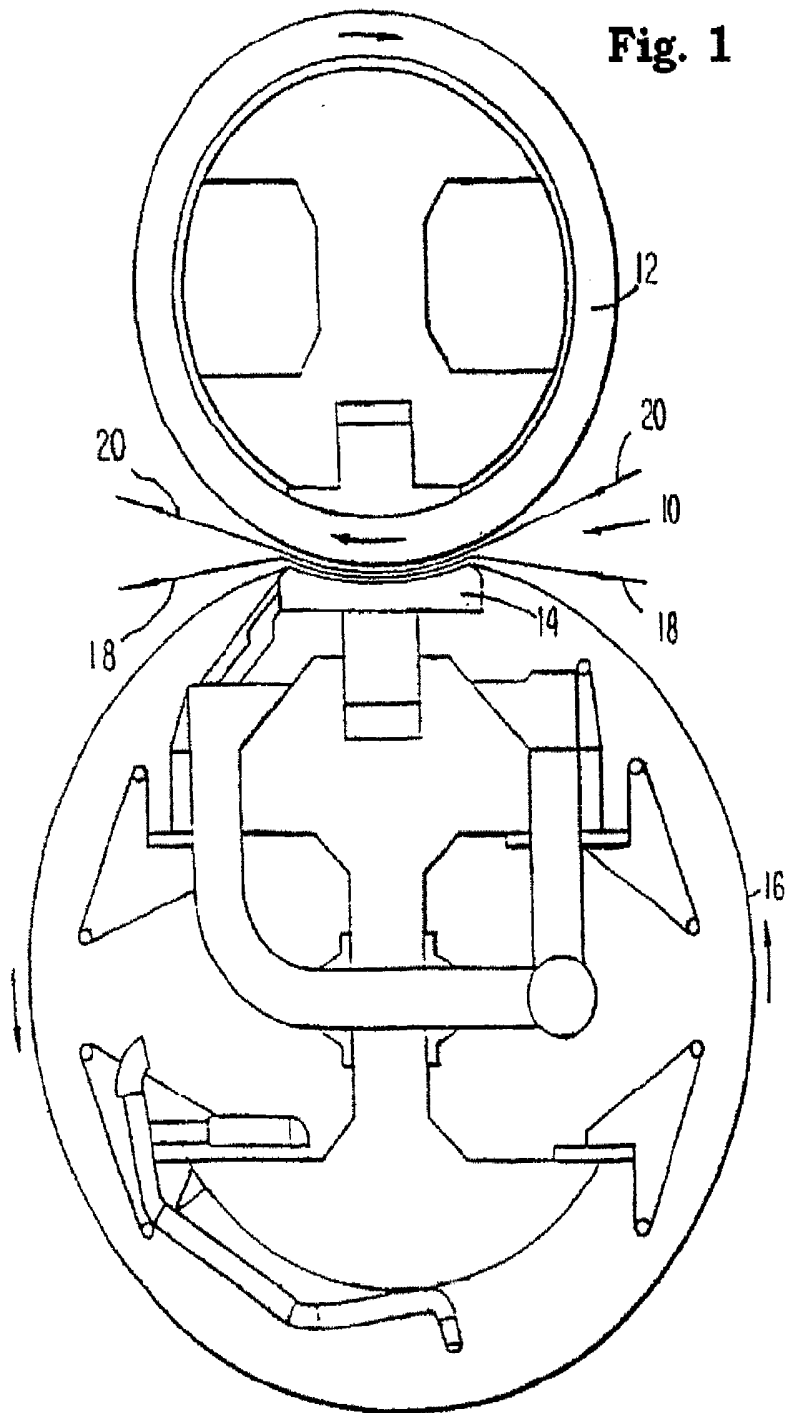
14 - Correia do Processo de Produção de Papel ou Correia Têxtil, de acordo com a Reivindicação 13, **caracterizada** por que a referida correia é uma correia do processo usado na produção de papel.

15 - Método Para Aumentar a Resistência ao Craqueamento por Flexibilidade de Correia de Processo de Produção de Papel ou Correia Têxtil, **caracterizado** por que compreende: aplicar um revestimento com base em uretano à superfície da correia, compreendendo o referido revestimento nanopartículas selecionadas do grupo que consiste em: argila,

negro de carbono, carboneto de silício ou de óxidos metálicos ou combinações dos mesmos, sendo as nanopartículas dispersas através do referido revestimento e por que a citada resistência ao craqueamento por flexibilidade é alcançada sem sacrifício do módulo.

16 - Método Para Aumentar a Resistência ao Craqueamento por Flexibilidade de Correia de Processo de Produção de Papel ou Correia Têxtil, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que o uretano é fundível e é feito misturando um pré-polímero de uretano, uma cura, um plastificante e, opcionalmente, um pigmento.

17 - Método Para Aumentar a Resistência ao Craqueamento por Flexibilidade de Correia de Processo de Produção de Papel ou Correia Têxtil, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que, antes da mistura da cura, do pré-polímero e do plastificante, as nanopartículas são pré-dispersadas em pelo menos um da referida cura, do citado pré-polímero ou de dito plastificante.

Fig. 1

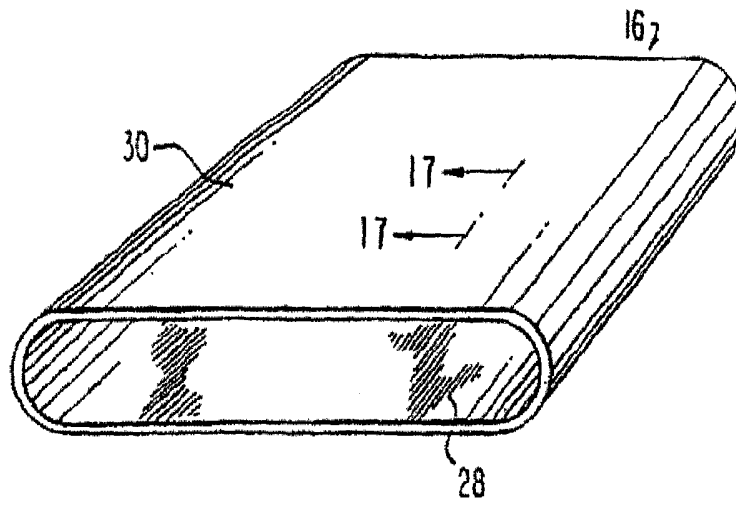


Fig. 2

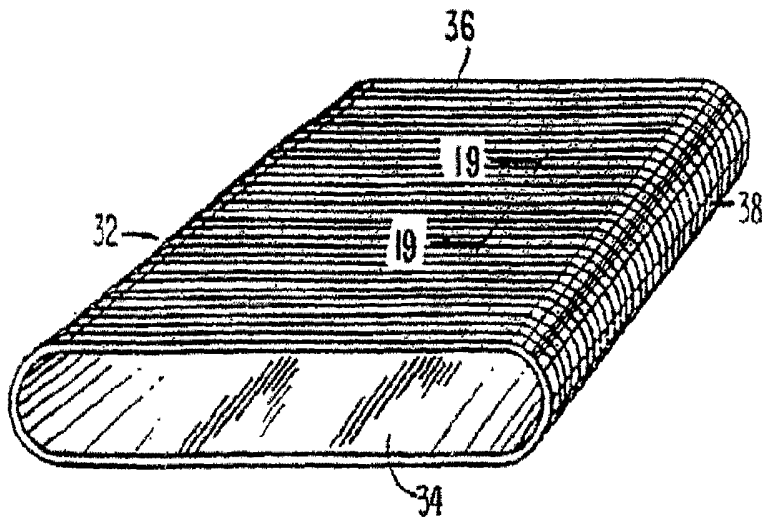


Fig. 3

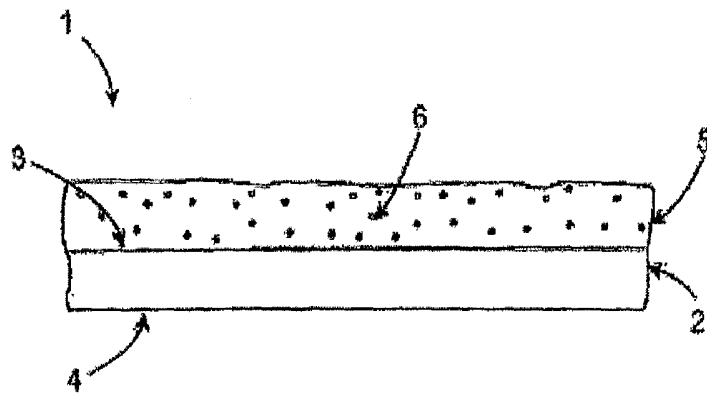


Fig. 4

Resultados de Flexão Ross

Comprimento Médio
da Rachadura (mm)

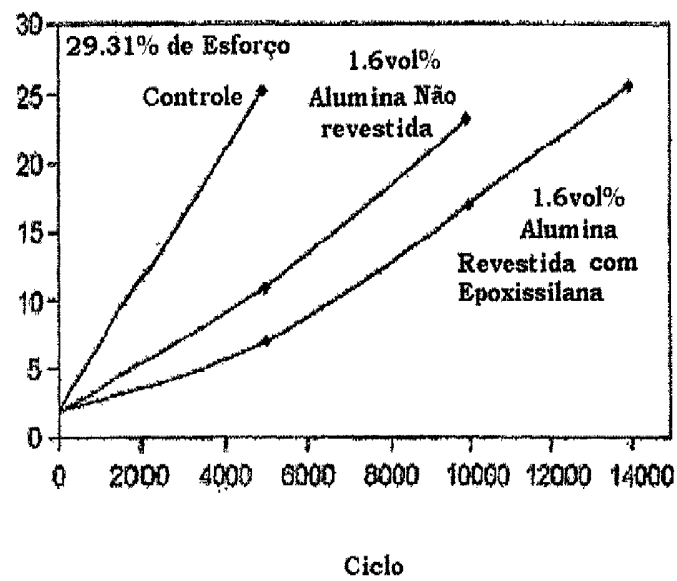
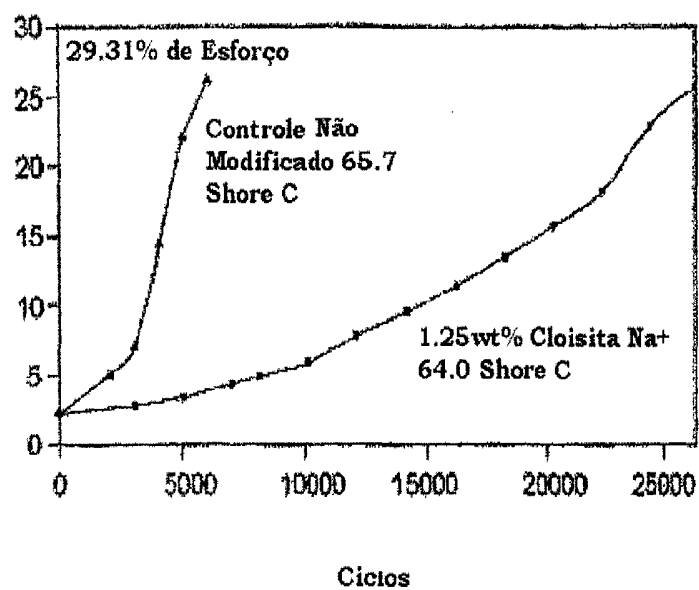


Fig. 5

Resultados de Flexão Ross

Comprimento Médio
da Rachadura (mm)

**Fig. 6**

**“CORREIA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE PAPEL OU CORREIA
TÊXTIL E MÉTODO PARA AUMENTAR A RESISTÊNCIA
AO CRAQUEAMENTO POR FLEXIBILIDADE DA MESMA”**

RESUMO

5 A presente invenção relaciona-se com um revestimento baseado em uretano tendo nanopartículas para melhorar as características de uma correia do processo de produção de papel, cobertura de rolete e correias usadas em aplicações têxteis. Por exemplo, a presente invenção melhora a resistência à fadiga de flexão, à propagação de rachaduras, ao fechamento de entalhes e as características de desgaste do revestimento de uretano nessas correias e coberturas de rolete. A presente invenção também melhora a resistência à água e as características de permeação a óleo de correias revestidas de uretano e coberturas de rolete.

10