



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

(11) PI 0708070-0 B1

(22) Data do Depósito: 12/02/2007

(45) Data de Concessão: 20/03/2018



(54) Título: PROCESSO PARA FORMAÇÃO DE ARTIGO DE BORRACHA, LÁTEX PARA REVESTIMENTO, CORDÃO PARA REFORÇO DE ARTIGO DE BORRACHA E ARTIGO DE BORRACHA

(51) Int.Cl.: C08J 5/06; C08K 9/08; C08L 23/16

(30) Prioridade Unionista: 16/02/2006 GB 06 03062.1

(73) Titular(es): NGF EUROPE LIMITED

(72) Inventor(es): RODNEY P. KNOWLES

"PROCESSO PARA FORMAÇÃO DE ARTIGO DE BORRACHA, LÁTEX PARA REVESTIMENTO, CORDÃO PARA REFORÇO DE ARTIGO DE BORRACHA E ARTIGO DE BORRACHA".

5 A presente invenção refere-se a artigos de borracha reforçados que compreendem filamentos de reforço particularmente revestimentos para tais filamentos e processos para a moldagem de artigos de borracha que compreendem filamentos de reforço.

Antecedentes

10 Dentro da indústria de artigos de borracha moldados, certas aplicações tiram proveito da inclusão de reforço, seja na forma de fibras individuais ou de têxteis, na matriz de borracha do artigo de borracha moldado ou extrusado. Este último, em particular, permite um bom controle dimensional dos artigos moldados de modo que possa ser projetado no produto um comportamento anisotrópico para melhorar o desempenho no campo. Um
15 exemplo encontra-se na produção de vedações de borracha para portas e janelas onde a introdução de um cordão de módulo altamente elástico na matriz de borracha ao longo do comprimento da vedação irá restringir o esticamento durante o processamento e a instalação. Este último, por sua vez irá garantir que quaisquer juntas que estão presentes no sistema acabado
20 serão estáveis sem uma tendência a se abrirem e causar vazamento. Como o controle dimensional é eficaz principalmente ao longo do comprimento da vedação, as outras propriedades vantajosas tais como a flexibilidade do suporte de vedação não é afetado – permitindo que o produto sirva totalmente à sua finalidade programada.

25 Para que o reforço de cordão funcione bem, este devia ter um desempenho adequado em relação à resistência à temperatura (para permitir o processamento), alto módulo elástico (para resistir ao esticamento da borracha) e adesão à borracha da matriz (de modo que o artigo final possa se comportar como um verdadeiro compósito).

30 Muitas vezes, cordões ou as fibras de reforço são de vidro – pois este tem boa estabilidade à temperatura e alto módulo elástico. Convencionalmente, o tratamento aplicado às fibras de reforço para melhorar a

adesão à borracha da matriz é um sistema de látex de resorcinol formaldeído (RFL). Este utiliza um látex de borracha apropriado ou mescla de látices de borracha por compatibilidade com o tipo de borracha a ser usado como a matriz para o artigo de borracha e um sistema de resina baseado no resorcinol formaldeído que cura o látex dentro ou sobre o reforço antes da sua incorporação ao artigo de borracha. Este tipo de sistema tem sido empregado há muitos anos.

As abreviações a seguir são usadas em todo o relatório descritivo: EPDM – borracha preparada partindo de monômero de etileno – propileno – dieno; BIIR – borracha de isobuteno isopreno bromada, CR - borracha de cloropreno, CSM - borracha de polietileno clorossulfonado, HNBR - borracha de acrilonitrila – butadieno hidrogenada, NBR - borracha de acrilonitrila – butadieno, SBR - borracha de estireno.

Em um processo convencional para cordões de reforço revestidos com RFL, os filamentos de reforço, tipicamente de fibra de vidro, são imersos individualmente em um tratamento RFL de modo que o líquido possa revestir completamente os filamentos. Um tratamento RFL típico compreenderia látices usados isoladamente ou em combinação com os seguintes tipos: -

Vinil piridina – terpolímero SBR, SBR, CR, NBR e polibutadieno, juntamente com um sistema de cura à base de uma resina de resorcinol-formaldeído.

Depois da imersão, o excesso de RFL é removido por um meio mecânico de modo que seja obtido um nível constante de captação. Esta quantidade comumente está na faixa de desde em torno de 12 até 17% do peso total do vidro mais revestimento de RFL (em uma base seca). Os filamentos imersos são então aquecidos em estufa para evaporar a água e completar a cura do sistema de resina - látex.

Os filamentos podem ser torcidos tipicamente a 40 até 100 voltas por metro de comprimento e enrolados em uma bobina para fornecer uma embalagem que pode ser convenientemente usada na fabricação de artigos de borracha em um estágio posterior.

Embora esta abordagem seja adequada para alguns produtos, em alguns campos está se tornando necessário diminuir o custo dos componentes acabados. Um caminho favorecido para esta finalidade é reduzir o nível de polímero de borracha sintética (relativamente) oneroso dentro da matriz de borracha e substituir a mesma por várias cargas, tais como negro-de-fumo, carbonato de cálcio e óleo plastificante. Embora isto possa diminuir o custo global do composto de borracha como uma mistura de materiais, também pode aumentar a dificuldade de se obter adesão adequada entre os filamentos de reforço e a matriz de borracha com carga. Com reforços disponíveis atualmente, isto significa que pode ser difícil de se obter um produto acabado satisfatório quando for empregada uma matriz de borracha com grande quantidade de cargas. Este é particularmente o caso de produtos em que a borracha da matriz compreende borracha de EPDM.

Com o sistema RFL convencional foi descoberta uma solução parcial para este problema por aplicação de uma camada adesiva específica sobre o lado de fora do cordão de reforço. Embora isto possa ser aceitável para certas aplicações, isto pode levar à necessidade de etapas adicionais do processo e do equipamento do processo, assim como do material para revestimento adicional para os cordões de reforço.

Portanto há uma necessidade de se fornecer um cordão de reforço com adesão melhorada em particular aos compostos de borracha com grande quantidade de cargas - por exemplo, EPDM (borracha preparada partindo de monômero de etileno – propileno – dieno), de modo que seja obtido um nível satisfatório para processamento e desempenho acabado. Também há uma necessidade de um processo para fornecer tais cordões que possa empregar um equipamento convencional para processamento sem a necessidade de excessivas modificações. Por exemplo, seria vantajoso se o revestimento usado para formar ou colar um cordão de reforço junto com filamentos individuais também forneciam melhor adesão a matrizes de borracha tais como aquelas que compreendem borracha de EPDM, particularmente matrizes de borracha com cargas.

Sumário da Invenção

Em um primeiro aspecto, a invenção fornece um processo para formar por extrusão um artigo de borracha que compreenda filamentos de reforço de um material para o aumento da resistência em uma matriz de bor-
5 racha que compreende borracha EPDM, o processo compreendendo as etapas seqüenciais de:

i) revestimento dos filamentos com um látex para revestimento curável à temperatura de extrusão, de cura ou de moldagem, tal que o látex para revestimento permaneça substancialmente não-curado depois da apli-
10 cação do revestimento,

ii) secagem do látex para revestimento para formar uma película de revestimento tal que a película de revestimento permaneça substancialmente não-curada depois da secagem,

iii) moldagem do artigo de borracha que compreende os filamen-
15 tos de reforço em uma matriz de borracha que compreende a borracha EPDM por extrusão ou moldagem e cura a uma temperatura e durante um período de tempo em que a película de revestimento sobre os filamentos seja substancialmente curado dentro da matriz de borracha.

Um segundo aspecto da invenção fornece um látex para reves-
20 timento, para revestir o material filamentar para o aumento da resistência para os artigos de borracha extrusados ou moldados, que compreende um óxido de metal, um agente reticulante maleimida, um composto nitroso e borracha halogenada dispersos em água.

Preferivelmente, o látex para revestimento é usado para revestir
25 material filamentar para o aumento da resistência para os artigos de borracha extrusados ou moldados que têm uma matriz de borracha que compreende borracha EPDM. O látex é preferido também para uso quando a matriz de borracha possui cargas ou grande quantidade de cargas como aqui descrito. O uso para uma matriz de borracha com cargas que compreende bor-
30 racha EPDM é particularmente preferido.

O látex para revestimento do segundo aspecto da invenção é um látex preferido para uso no processo do primeiro aspecto da invenção.

Um terceiro aspecto da invenção fornece um cordão para o reforço de artigos de borracha, o cordão compreendendo filamentos de material para o aumento da resistência revestidos com uma película de revestimento formada por secagem de um látex para revestimento de acordo com o segundo aspecto da invenção.

De preferência, o cordão é usado para o aumento da resistência de artigos de borracha extrusados ou moldados que tenham uma matriz de borracha que compreende a borracha EPDM. O cordão é preferido também para uso quando a matriz de borracha possuir cargas ou grande quantidade de cargas como descrito neste caso. O uso em uma matriz de borracha com cargas que compreende a borracha EPDM é particularmente preferido.

Um quarto aspecto da invenção fornece um artigo de borracha que compreende uma matriz de borracha e um cordão de acordo com o terceiro aspecto da invenção.

De preferência, o artigo de borracha tem uma matriz de borracha que compreende borracha EPDM. O artigo de borracha de preferência tem uma matriz de borracha que possua cargas ou grande quantidade de cargas como descrito neste caso. Os artigos de borracha que têm uma matriz de borracha com cargas que compreendem borracha EPDM são particularmente preferidos.

Sem que se deseje ficar preso à teoria, acredita-se que o retardamento da cura ou reticulação do revestimento até que o reforço esteja revestido está dentro da matriz de borracha leva à possibilidade de reticulação entre o revestimento e a matriz de borracha, melhorando a adesão entre o cordão e a matriz de borracha, particularmente quando a matriz de borracha compreende a borracha EPDM.

Descrição Detalhada

No processo da presente invenção, a resina de resorcinol formaldeído, usada no método convencional para o revestimento de cordões de reforço, é substituída por uma mistura de curativos e as condições de processamento para a secagem do filamento imerso são escolhidas de modo que a cura ou reticulação do látex não ocorra no estágio de secagem e seja

retardada até que o cordão de reforço esteja dentro da matriz de borracha que compreende a borracha EPDM, tal que a reticulação do revestimento ocorra pelo menos parcialmente contemporaneamente à cura da matriz de borracha.

5 Os filamentos que constituem o cordão de reforço podem ser adequadamente formados em um cordão antes de sua incorporação ao artigo de borracha. De preferência os filamentos são formados em um cordão depois do revestimento dos filamentos com o látex para revestimento.

O revestimento dos filamentos do cordão pode ser realizado por métodos convencionais tais como imersão ou borrifação. A imersão é um processo preferido para a aplicação do látex para revestimento. O teor de água do látex é ajustado em para fornecer uma viscosidade adequada para o processo de aplicação de revestimento escolhido. Tipicamente o teor de água do látex é de desde 20 até 90% em peso, porém pode ser até mesmo
10 mais alto se necessário para um processo específico de revestimento.
15

Depois da aplicação do látex para revestimento, a camada de revestimento é seca para formar uma película de revestimento. É importante que o processo de secagem não leve a uma cura ou reticulação do película de revestimento. Os detalhes do processo de secagem irá assim depender do látex para revestimento escolhido e da quantidade e da espessura da camada de revestimento sobre os filamentos de reforço, porém tipicamente irá envolver o aquecimento do cordão de filamentos de reforço revestidos até uma temperatura na faixa de 90 até 130°C até que a maior parte do látex para revestimento: isto é, o látex para revestimento terá um teor de umidade
20 de 3% em peso ou menos, de preferência 1% em peso ou menos (com medido por perda de peso em equilíbrio a 200°C). Os tempos de secagem típicos no processo da invenção são menores do que 30 minutos, de preferência menores do que 10 minutos, mais preferivelmente menores do que 5 minutos.
25

30 O película de revestimento devia estar substancialmente não-curado depois da secagem. O grau de cura para borrachas é convencionalmente medido por meio de monitoração do módulo elástico para amostras

em um curômetro comercialmente disponível tal como um reômetro com matriz móvel. Por substancialmente não-curado entende-se que o material do película de revestimento tem um módulo elástico menor do que 20% de seu módulo elástico totalmente curado, de preferência menor do que 10%. O

5 módulo elástico e o grau de cura do revestimento sobre o cordão pode ser medido indiretamente por métodos de inchação de solvente.

O artigo de borracha é formado por extrusão ou por moldagem de uma matriz de borracha ao redor dos filamentos de reforço revestidos da invenção. Podem ser usadas extrusado convencional seguida de cura em

10 estufa em linha ou técnicas de moldagem secundária, a uma temperatura e durante um período de tempo tal que a borracha da matriz de borracha e a película de revestimento sejam substancialmente curados dentro da matriz de borracha do artigo de borracha. Por isto entende-se que os materiais atingem pelo menos 80%, de preferência, pelo menos 90% de seu módulo

15 elástico totalmente curado. Tipicamente, será usada uma temperatura de moldagem ou de extrusão em excesso de 140°C, de preferência 150°C durante um período de tempo adequado. A cura depois da extrusão ou da moldagem será usada durante um período de tempo adequado. A cura depois da extrusão ou da moldagem pode ser realizada por um processo adequado

20 tal como aquecimento em um forno convencional ou de microondas, tratamento com ar quente, banho quente de solução de sal ou leite fluidizado. A cura típica requer aquecimento a 20°C durante 1 minuto.

O látex para revestimento para o primeiro aspecto da invenção pode ser qualquer látex adequado que possa ser seco a uma película sem

25 que ocorra uma cura ou uma reticulação substancial. Um látex para revestimento preferido é o látex para revestimento do segundo aspecto da invenção e compreende uma borracha halogenada, um óxido de metal, um agente reticulante maleimida e um composto nitroso disperso em água. Foi descoberto que um tal látex pode ser facilmente seco sem risco de cura excessiva.

30 Também foi descoberto que este látex forma uma película que fornece excelente adesão a matrizes de borracha, particularmente com carga ou com grande quantidade de cargas como descrito neste caso, mais particularmen-

te matrizes de borracha compreendendo borracha EPDM, especialmente matrizes de borracha com carga que compreendam ou que consistam em borracha EPDM.

5 As borrachas halogenadas adequadas para uso no látex para revestimento do segundo aspecto da invenção incluem borrachas bromadas e cloradas. As borrachas halogenadas preferidas incluem borracha de cloropreno, borracha de polietileno clorossulfonatada e misturas das mesmas. Particularmente preferida para a alta resistência adesiva é a borracha de polietileno clorossulfonatada. Para uma adesão confiável de baixo custo com matrizes de borracha com cargas, pode ser utilizada borracha de cloropreno. 10 A borracha halogenada está adequadamente presente a um nível tal que a parte não-aquosa do látex compreenda de 10 até 80% em peso de borracha halogenada, de preferência de desde 20 até 50%. De preferência, a parte não-aquosa do látex compreende pelo menos 1% em peso, mais preferivelmente pelo menos 3% em peso de borracha de polietileno clorossulfonatada 15 como pelo menos parte da borracha halogenada. Por parte não-aquosa do látex entende-se qualquer ingrediente do látex que não seja água, sem levar em conta se este é solúvel em água.

Outras borrachas sintéticas também podem estar presentes na 20 forma de látex como parte do látex para revestimento do segundo aspecto da invenção. Por exemplo, o látex de SBR pode estar presente em até 80% em peso da parte não-aquosa do látex.

O óxido de metal para uso no látex para revestimento do segundo aspecto da invenção pode ser qualquer óxido de metal conhecido tais 25 como os óxidos de zinco, de cádmio, de magnésio, de chumbo, de zircônio. O óxido de zinco é preferido por sua compatibilidade em particular com o látex para revestimento da invenção. O óxido de metal está presente adequadamente de 1 a 25%, de preferência de 3 a 17%, mais preferivelmente de 4 a 11% em peso da parte não-aquosa do látex.

30 A água, de preferência água desionizada, é usada no látex para revestimento do segundo aspecto da invenção para fornecer um látex aquoso. Esta está adequadamente presente como desde 20 até 90% em peso do

látex para revestimento.

Um agente reticulante maleimida está presente no látex para revestimento do segundo aspecto da invenção. O agente reticulante maleimida pode ser uma bismaleimida ou uma polimaleimida ou misturas das mesmas.

- 5 As bismaleimidas e as polimaleimidas adequadas são tais como descritas na US 4.323.662 na coluna 5 linha 14 até coluna 6 linha 42. Um agente reticulante maleimida comercial adequado é a polimaleimida BMI-M-20 fornecida por Mitsui Toatsu Fine Chemicals Inc. O agente reticulante maleimida está adequadamente presente como desde 2 até 30% em peso da parte não-aquosa do látex para revestimento, de preferência desde 5 até 20%, mais preferivelmente desde 6 até 15%.

- O látex para revestimento do segundo aspecto da invenção também compreende adequadamente um composto nitroso. o composto nitroso da presente invenção pode ser qualquer hidrocarboneto aromático, tais como benzenos, naftalenos, antracenos, bifenilas e similares, contendo pelo menos dois grupos nitroso ligados diretamente aos átomos de carbono não-adjacentes no anel. Mais particularmente, tais compostos nitrosos são descritos como compostos aromáticos que tenham desde 1 até 3 grupos aromáticos, inclusive grupos aromáticos fundidos, que tenham de 2 a 6 grupos nitrosos ligados diretamente a átomos de carbono não adjacentes dos grupos aromáticos. Os compostos nitrosos preferidos são os compostos dinitrosos aromáticos, especialmente os dinitrosobenzenos e os dinitroso-naftalenos, tais como os meta- ou para- dinitrosobenzenos e os meta- ou para-dinitroso-naftalenos. Os átomos de hidrogênio nucleares do núcleo aromático podem ser substituídos por alquila, alcóxi, cicloalquila, arila, aralquila, alcari-la, arilamina, arilnitroso, amino, halogênio e grupos similares. A presença de tais substituintes nos núcleos aromáticos tem pouco efeito sobre a atividade dos compostos nitrosos na presente invenção. Na medida em que é presente sabido, não há limitação em relação ao caráter do substituinte e tais substituintes podem de natureza orgânica ou inorgânica. Assim, quando for feita referência aqui a composto nitroso, será entendido que inclui tanto compostos nitrosos substituídos como não-substituídos, a não ser se for es-

pecificado de outra maneira.

Os compostos nitrosos particularmente preferidos são caracterizados pela fórmula: $(R)_m - Ar - (NO)_2$ em que Ar é selecionado do grupo que consiste em fenileno e naftaleno; R é um radical orgânico monovalente selecionado do grupo que consiste em radicais alquila, cicloalquila, arila, aralquila, alcarila, arilamina e alcóxi que tenham de 1 a 20 átomos de carbono, amino ou halogênio e é de preferência um grupo alquila que tem de 1 a 8 átomos de carbono e m é zero, 1, 2, 3 ou 4 e de preferência é zero.

Os compostos nitroso que são adequados para o látex para revestimento do segundo aspecto da invenção incluem m-dinitrosobenzeno, p-dinitrosobenzeno, m-dinitroso-naftaleno, p-dinitroso-naftaleno, 2,5-dinitroso-p-cimemo, 2-metil-1,4-dinitrosobenzeno, 2-metil-5-cloro-1,4-dinitrosobenzeno, 2-flúor-1,4-dinitrosobenzeno, 2-metóxi-1-3-dinitroso-benzeno, 5-cloro-1,3-dinitrosobenzeno, 2-benzil-1,4-dinitrosobenzeno, 2-ciclohexil-1,4-dinitrosobenzeno e combinações dos mesmos. Os compostos nitrosos particularmente preferidos incluem p-dinitrosobenzeno e m-dinitrosobenzeno, especialmente o p-dinitrosobenzeno. A parte não-aquosa do látex para revestimento do segundo aspecto da invenção adequadamente compreende desde 3 até 50% em peso de composto nitroso, de preferência desde 6 até 35%, mais preferivelmente desde 9 até 17%.

O látex para revestimento do segundo aspecto da invenção também pode incluir outros ingredientes que não interfiram na ação da invenção, por exemplo, até 3% em peso de tenso ativo e/ou de agente dispersante. Também o negro-de-fumo pode estar presente no látex para revestimento, adequadamente desde 0,5 até 10% em peso da parte não-aquosa do látex para revestimento, de preferência desde 1 até 4% em peso.

Devia ser enfatizado que o látex descrito acima é um exemplo de trabalho de um látex para revestimento adequado que pode ser seco sobre os filamentos de reforço para formar um revestimento sem cura substancial. Outros reticulados adequados também podem ser usados no processo do primeiro aspecto da invenção.

Os filamentos de material para o aumento da resistência são de

qualquer fibra adequada ou de material similar ao filamento, de preferência selecionado do grupo que consiste em vidro, poliéster, aramid, fibras de carbono e misturas dos mesmos. Particularmente preferidas para boa adesão á matriz de borracha são as fibras de vidro.

5 Os filamentos de material para o aumento da resistência adequadamente têm um peso por unidade de comprimento (valor tex) de desde 50 até 1000 g/km, de preferência de desde 100 até 500 g/km.

Os cordões de reforço de acordo com a invenção adequadamente compreendem desde 65 até 95% em peso de fibra de reforço, de preferência desde 75 até 93%, mais preferivelmente desde 80 até 90%, com o
10 restante do cordão de reforço compreendendo a parte não-aquosa do látex para revestimento na forma seca.

Os vários aspectos da invenção podem ser usados com matrizes de borracha sem carga ou com poucas cargas que compreendem borra-
15 cha EPDM, porém apresentam vantagens especiais em relação aos métodos convencionais de revestimento RFL para matrizes de borracha que compreendem uma carga além da borracha EDPM e o sistema de cura para a matriz de borracha, tal como quando a matriz de borracha tiver grande quantidade de cargas e compreenda pelo menos 100 phr de carga, de preferência pelo menos 200 phr de carga, mais preferivelmente pelo menos 300
20 phr de carga.

Por phr entendem-se partes em peso de carga na matriz de borracha em comparação a 100 partes em peso de borracha na matriz de borracha.

25 As cargas típicas não estão principalmente envolvidas na cura química da matriz e são adicionadas pelo menos para reduzir o custo da matéria-prima para o artigo. As cargas incluem, porém não estão limitadas a, negro-de-fumo, carbonato de cálcio em forma particulada fina (tal como com um diâmetro mediano da partícula em peso de 500 μ m ou menos) e óleos
30 parafínicos e ceras. O uso de negro-de-fumo pode ter a vantagem de melhorar a cura.

♦ Embora o processo do primeiro aspecto da invenção possa

ser aplicado com uma matriz de borracha que compreende a borracha EPDM, é altamente preferível se a matriz de borracha compreender a borracha EPDM como pelo menos 20% em peso da borracha na matriz de borracha, mais preferivelmente pelo menos 50%, até mesmo mais preferivelmente pelo menos 80%. É mais preferível ainda que a borracha da matriz de borracha consista essencialmente em borracha EDPM, o que significa que pelo menos 90%, de preferência pelo menos 95%, mais preferivelmente pelo menos 99%, mais preferivelmente ainda toda a borracha da matriz de borracha é borracha EPDM. Outras borrachas tais como borracha de etileno/propileno, acrilonitrila hidrogenada - butadieno, borracha de butadieno e misturas das mesmas também podem estar presentes na matriz de borracha. O peso da borracha significa o peso da borracha polimérica antes da cura e não inclui o peso de qualquer sistema de cura.

O látex para revestimento do primeiro aspecto da invenção e os cordões de reforço do terceiro aspecto da invenção podem ser usados com as borrachas da matriz tais como EPDM, borracha de etileno/propileno, acrilonitrila hidrogenada - butadieno, borracha de butadieno e misturas das mesmas. No entanto é preferível usar estes aspectos da invenção com uma matriz de borracha que compreende a borracha EPDM como pelo menos 20% em peso da borracha na matriz de borracha, mais preferivelmente pelo menos 50%, até mesmo mais preferivelmente pelo menos 80%. É mais preferível ainda que a borracha da matriz de borracha consista essencialmente de borracha EDPM, o que significa que pelo menos 90%, de preferência pelo menos 95%, mais preferivelmente pelo menos 99%, mais preferivelmente ainda toda a borracha da matriz de borracha seja a borracha EPDM. Estes teores preferidos de borracha EPDM também podem ser aplicados aos artigos do quarto aspecto da invenção.

A invenção será agora descrita ainda com referência aos seguintes exemplos não-limitativos.

30 Exemplo 1

Foram formulados sistemas de imersão usando-se os seguintes ingredientes:

Tabela 1

		Ex 1	Ex 2	Ex 3	Ex 4	Ex 5	Ex 6	Ex 7	Ex 8	Ex 9
	Reticulante maleimida ⁽¹⁾									
		4,30	8,61	8,61	8,61	12,9	21,6	13,0	21,5	43,0
5	p-dinitroso-benzeno									
		6,49	13,0	13,0	13,0	19,5	32,5	19,6	32,5	64,9
	ZnO	3,39	6,78	6,78	6,78	10,2	17,0	10,2	17,0	33,9
	Tensoativo ⁽²⁾	0,19	0,38	0,38	0,38	0,57	0,95	0,57	0,95	1,89
	Agente de disp. ⁽³⁾	0,32	0,63	0,63	0,63	0,95	1,59	0,95	1,58	3,17
10	Negro-de-fumo ⁽⁴⁾	1,58	3,17	3,17	3,17	4,75	7,94	4,77	7,92	15,8
	Água do moinho:	19,9	39,8	39,8	39,8	59,7	99,7	59,9	99	199
	CSM látex ⁽⁵⁾	6,3	12,7	12,7	12,7	19,0	31,7	309,1	238,6	63,3
	CR látex ⁽⁶⁾	59	29	59	147	88	147	-	-	-
	SBR látex ⁽⁷⁾	290	290	249	124	166	-	-	-	-
15	Água de diluição	109	95	108	144	119	141	82	81	75

(1) BMI-M-20 (Mitsui Toatsu Fine Chemicals, Inc)

(2) Polywet Z1766 (Uniroyal Inc)

(3) Marasperse CBOS-4 (American Can Company)

(4) Sterling NS (Cabot Corp)

20 (5) Hypalon 450 (Sumitomo Corp) (compreendendo 40% em peso de água)

(6) Lipren T (PolymerLatex Ltd) (compreendendo 40% em peso de água)

25 (7) Intex 084 (Polymeri Europa UK Ltd) (compreendendo 41% em peso de água)

Toda a água era deionizada.

30 As formulações para imersão indicadas acima foram preparadas como a seguir: os primeiros 7 ingredientes para cada exemplo, foram moídos em um moinho de bolas de cerâmica durante aproximadamente 30 minutos. As misturas foram então transferidas para um recipiente do tipo agitado com pá e os látices adicionados sob cuidadosa agitação. A água de diluição final foi então adicionada sob as mesmas condições e a agitação conti-

nuou durante mais 30 minutos.

Para medir as propriedades adesivas do tratamento, alguns cordões foram alinhados sobre um suporte em uma direção paralela e moldados contra composto de borracha para formar corpos de prova. O tipo de
5 medição feito é comumente denominado "teste de descascamento" em que os cordões e a parte de borracha da peça moldada são puxados para separação sob tensão. O grau de força necessário para provocar a separação é uma medida da adesão entre os dois componentes.

Cordões de vidro pré-dobrados compreendendo filamentos de 5
10 x 140 tex (g/km) foram enrolados em um suporte adaptado em uma disposição paralela e tratados com as misturas acima de modo a fornecer uma cobertura uniforme da superfície do cordão de vidro. Depois do tratamento de revestimento, eles foram então secos durante 30 minutos a 60°C. Um composto comercial de borracha do teste com grande quantidade de cargas baseado em uma EPDM curável com um nível de carga de 325 phr foi colado à
15 superfície do cordão seco e os cordões removidos do suporte. Foi então aplicada uma secagem adicional durante 15 minutos a 60°C para remover alguma umidade residual. O arranjo completo dos cordões com composto de borracha foi então moldado em prensa durante 8 minutos a 180°C para efetuar a cura da borracha e colar aos cordões.
20

Depois de deixar um tempo para que as amostras moldadas se resfriem até a temperatura ambiente, elas foram testadas para o nível de adesão da casca entre os cordões tratados e a borracha curada.

Os resultados em termos de força (medida em Newtons) por 25
25 mm de largura da amostra que foram obtidos são fornecidos na tabela a seguir.

Tabela 2

	Teste 1	Teste 2
Exemplo 1	48,4	46,5
Exemplo 2	46,2	39,9
Exemplo 3	67	60
Exemplo 4	163,2	177,4
Exemplo 5	110	129
Exemplo 6	140	184,3
Exemplo 7	100,3	112,2
Exemplo 8	118,8	167
Exemplo 9	30,9	31,2

- Como um valor de comparação, os cordões de vidro produzidos com RFL convencional que é comumente usado com borracha EPDM normalmente carregada para este tipo de aplicação forneceu um valor de adesão da casca de 17 N/25 mm quando usados com a borracha carregada como usada nos exemplos da tabela 2.

Pelo que resulta da tabela acima é evidente que as misturas do âmbito da invenção resultam em adesão muito melhorada à borracha EPDM comercial, altamente carregada.

10 Exemplo 2

Foram formulados sistemas de imersão usando-se os seguintes materiais:

Tabela 3

	Ex 10	Ex 11	Ex 12
15 Poly BMI	6,7	6,3	10,1
p-dinitrosobenzeno	10,1	9,5	15
ZnO	5,3	5,0	8,0
Tensoativo	0,29	0,28	0,45
Agente de disp.	0,49	0,47	0,75
20 Negro-de-fumo	2,5	2,3	3,7
Água do moínho:	31	29	47
CSM ⁽¹⁾ látex	9,8	9,3	15
CR ⁽²⁾ látex	63	86	52
PB ⁽³⁾ látex	74	50	60

(1) Hypalon 450 (Sumitomo Corp) (compreendendo 40% em peso de água)

(2) Lipren T (PolymerLatex Ltd) (compreendendo 40% em peso de água)

5 (3) Genflo 8028 (Omnova Solutions Inc.) (compreendendo 50% em peso de água)

As inversões acima foram preparadas de uma maneira similar àqueles no exemplo 1. Neste caso, entretanto, não havia água de diluição necessária para permitir o processamento dos filamentos em uma unidade de imersão comercial.

Filamentos de vidro de 330 tex (g/km) foram imersos individualmente em cada uma das soluções e então passados através de pequenos orifícios para reduzir a captação de desde 16 até 20% em peso de revestimento expresso como peso de revestimento seco em relação ao peso de filamentos não tratados (correspondendo a 13,8 até 16,7% em peso de revestimento seco em relação ao peso dos filamentos finais secos). Os filamentos foram secos em uma estufa para remover simplesmente a água porém não para permitir que a ocorrência de alguma cura ou de reações de reticulação.

Três filamentos foram dobrados juntos em uma máquina do tipo em círculo convencional e fornecido um nível de torção de 60 voltas por metro. Esta operação foi realizada para produzir amostras de cordão que eram de um tamanho adequado para testagem da adesão da casca ao composto teste de borracha.

Os cordões provenientes de cada corrida experimental foram enrolados em um suporte em um alinhamento paralelo e colocados em uma prensa para moldagem com o composto de borracha teste (EPDM altamente carregada, como para o exemplo 1 detalhado acima).

A cura das amostras do teste foi realizada por aquecimento a 149°C durante 30 minutos.

30 Depois de deixar um período de tempo para que as amostras moldadas se resfriem até a temperatura ambiente, estas foram testadas para o nível de adesão da casca entre is cordões tratados e a borracha curada.

Os resultados em termos de força (medida em Newtons) por 25 mm de largura da amostra que foram obtidos são fornecidos na tabela a seguir: -

Tabela 4

Nº. do Experimento	Adesão média da casca (N/25 mm)
Ex 10	52
Ex 11	46, 58
Ex 12	111, 97, 111

- De novo, foram obtidas altas forças de adesão entre os cordões
5 revestidos experimentais e a borracha EPDM altamente carregada.

Exemplo 3

A adesão entre o cordão e a borracha também foi investigada por testagem de extração e por testagem de descascamento. Para os testes de extração o cordão de vidro foi:

- 10 Vidro: ~ 1600 filamentos, diâmetro $10\mu = 330 \text{ g/km}$
Torcido: 60 tpm Z
Cordão: 330.1 Z60

Para os testes de adesão da casca o cordão de vidro era: Vordp

- Vidro: ~ 1600 filamentos, diâmetro $10\mu = 330 \text{ g/km}$
15 Dobra: x3 filamentos 60 tpm Z
Cordão: 330.1 x3 Z60

- Os cordões foram tratados com a composição para revesti-
mento da invenção como para o Exemplo 12 acima com um nível de reves-
timento seco de 16-20% em peso do cordão não revestido. Como um contro-
20 le, os cordões foram tratados com o mesmo nível de revestimento RFL con-
vencional; isto é, um sistema de revestimento com látex cloropreno resorci-
nol- formaldeído convencional.

- Os compostos de borracha que foram usados eram baseados
em duas EPDMs diferentes: Buna G 6470 fornecido por Lanxess e Nordel
25 4770 fornecido por Dow Chemical Company. As viscosidades de polímero
foram medidas a 59 e 70 unidades Mooney respectivamente para Buna 59
MU e para Nordel 70 MU (ambos ML 1+4 125°C) usando um viscosímetro
de Mooney padronizado. Foi obtida uma faixa de compostos com níveis

crescentes de carga. As razões de negro-de-fumo para carbonato de cálcio para óleo foram mantidas aproximadamente constantes. Foram estudados três conjuntos de compostos: Buna EPDM com um sistema de cura com enxofre (16,7 phr) e Nordel EPDM tanto com um sistema de cura com enxofre (16,7 phr) como com um sistema de cura com peróxido (9,5 phr):

Tabela 5

<i>Partes por cem de borracha</i>	Buna G 6470 com cura com enxofre				
	Nordel 4770 com cura com enxofre				
	Nordel 4770 com cura com peróxido				
EPDM	100	100	100	100	100
Negro-de-fumo N762	90	110	130	150	175
Carbonato de Cálcio	50	60	75	85	100
Óleo Parafínico	60	80	95	115	125
Carga Total	200	250	300	350	400

O teste de tração era um teste de geometria U. Um loop de cordão de vidro foi moldado com uma tira de borracha com 10 mm de espessura e curado durante 30 minutos a 149°C. O loop foi puxado do bloco de borracha com uma velocidade transversal speed de 50 mm/min. O lado com a adesão mais fraca foi removido do bloco. A força máxima foi relatada como a adesão sob tração.

Os corpos de prova de descascamento foram preparados utilizando-se o cordão maior. Estes foram deitados em paralelo, com o contato ao longo do comprimento de cordão para cordão – para formar um plano de cordões. A EPDM foi vulcanizada no topo dos cordões, moldada durante 30 minutos a 149°C. Corpos de prova de casca com 25 mm de largura foram seccionados do compósito. A borracha foi retirada por descascamento dos cordões usando uma velocidade transversal de 50 mm/min. De novo, a força máxima foi relatada como a força de adesão da casca. Depois do descascamento, os cordões foram inspecionados para a percentagem de área de borracha visível que permanece na superfície do cordão - uma avaliação visual da locação do percurso da ruptura. Os resultados para a força de adesão sob tração (N) são apresentados na tabela 6

Tabela 6

Carregamento de Carga (phr)	59M-S Ex12	59M-S RFL	70M-S Ex12	70M-S RFL	70M-P Ex12	70M-P RFL
200	68	40	68	36	58	9
250	50	28	65	35	47	7
300	67	35	77	34	50	9
350	50	28	78	30	29	7
400	69	33	66	25	29	8

Os resultados para adesão da casca são apresentados na tabela 7 em unidades de N/25mm

Tabela 7

Carregamento de Carga (phr)	59M-S Ex12	59M-S RFL	70M-S Ex12	70M-S RFL	70M-P Ex12	70M-P RFL
200	155	55	230	55	165	165
250	250	55	265	50	250	175
300	230	60	230	75	190	165
350	210	65	230	65	180	80
400	215	75	195	75	165	90

5 Os níveis de adesão observados foram significativamente mais altos para o revestimento EX12 5 do que o padrão RFL. Foi obtida uma adesão muito boa para os compostos EPDM com 400 partes de carga.

10 Para o percurso da ruptura, foi descoberto que para as borrachas que curam com enxofre, as amostras de controle não fornecerem ruptura visível da borracha, indicando que a borracha tinha sido retirada do vidro indicando fraca adesão. Para os cordões revestidos com o Exemplo 12 nas borrachas que curam com enxofre, para níveis de carga de 300 phr e acima, foi descoberto um rasgo visível de borracha a 100%, indicando adesão excelente. Para a cura com peróxido, a phr de 300 e acima, tanto as amostras de
15 controle como as amostras revestidas de acordo com o Exemplo 12 forneceram ruptura visual da borracha, porém os valores foram 100% pE o revestimento do Exemplo 12 e variaram entre 0 e 85% para o revestimento RFL.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a formação por extrusão ou moldagem de um artigo de borracha que compreende filamentos de reforço de um material para o aumento da resistência em uma matriz de borracha que compreende
5 borracha de monômero de etileno-propileno-dieno, que compreende as etapas sequenciais de:

i) revestimento dos filamentos com um látex para revestimento curável à temperatura de extrusão, de cura ou de moldagem, tal que o látex para revestimento permanece substancialmente não-curado após o revestimento,
10

ii) secagem do látex para revestimento para formar uma película de revestimento tal que a película de revestimento permanece substancialmente não-curada após a secagem,

iii) formação do artigo de borracha que compreende os filamentos de reforço em uma matriz de borracha que compreende a borracha de monômero de etileno-propileno-dieno por extrusão ou moldagem e cura a uma temperatura e durante um período de tempo em que a película de revestimento sobre os filamentos é substancialmente curada dentro do artigo de borracha,
15

caracterizado pelo fato de que o látex para revestimento compreende borracha halogenada, óxido de metal, agente reticulante maleimida e composto nitroso disperso em água.
20

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pela** inclusão da etapa de formação dos filamentos em um cordão antes da etapa (iii) de formação do artigo de borracha.
25

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado pela** inclusão da etapa de formação dos filamentos em um cordão antes da etapa (i) de revestimento dos filamentos.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado pelo fato de que** a borracha halogenada é selecionada do grupo que consiste em borracha de cloropreno, borracha de polietileno clo-rossulfonatada e misturas das mesmas.
30

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado pelo fato de que** os filamentos de material para o aumento da resistência são selecionados do grupo que consiste em vidro, poliéster, aramida, fibras de carbono e misturas dos mesmos.

5 6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizado pelo fato de que** a matriz de borracha compreende uma carga.

7. Processo de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado pelo fato de que** a matriz de borracha compreende pelo menos 100 phr de carga.

8. Processo de acordo com a reivindicação 6 ou 7, **caracterizado pelo fato de que** a carga é selecionada do grupo que consiste em negro-de-fumo, carbonato de cálcio, óleo e misturas dos mesmos.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, **caracterizado pelo fato de que** a borracha da matriz de borracha compreende pelo menos 20% em peso de borracha de monômero de etileno-propileno-dieno.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, **caracterizado pelo fato de que** a borracha da matriz de borracha compreende pelo menos 50% em peso de borracha de monômero de etileno-propileno-dieno.

11. Processo de acordo a reivindicação 10, **caracterizado pelo fato de que** a borracha da matriz de borracha compreende pelo menos 90% em peso de borracha de monômero de etileno-propileno-dieno.

12. Látex para revestimento, para revestimento de material filar para o aumento da resistência para artigos de borracha extrusados ou moldados, **caracterizado por** compreender um óxido de metal, um agente reticulante maleimida, um composto nitroso e borracha halogenada dispersos em água.

13. Látex para revestimento de acordo com a reivindicação 12, **caracterizado pelo fato de que** o composto nitroso é o p-dinitrosobenzeno.

14. Látex para revestimento de acordo com a reivindicação 12

ou 13, **caracterizado pelo fato de que** o óxido de metal é o óxido de zinco.

15. Látex para revestimento de acordo com qualquer uma das reivindicações 12 a 14, **caracterizado pelo fato de que** a borracha halogenada é selecionada do grupo que consiste em borracha de cloropreno, bor-
5 racha de polietileno clorossulfonatada e misturas das mesmas.

16. Látex para revestimento de acordo com qualquer uma das reivindicações 12 a 15, **caracterizado pelo fato de que** a parte não-aquosa da composição para revestimento compreende desde 10 até 80% em peso de bor-
racha halogenada.

10 17. Látex para revestimento de acordo com qualquer uma das reivindicações 12 a 16, **caracterizado pelo fato de que** a parte não-aquosa da composição para revestimento compreende desde 3 até 50% em peso de composto nitroso.

15 18. Látex para revestimento de acordo com qualquer uma das reivindicações 12 a 17, **caracterizado pelo fato de que** a parte não-aquosa da composição para revestimento compreende desde 2 até 30% em peso de agente reticulante maleimida.

20 19. Látex para revestimento de acordo com qualquer uma das reivindicações 12 a 18, **caracterizado pelo fato de que** a parte não-aquosa da composição para revestimento compreende desde 1 até 25% em peso de óxido de metal.

20. Látex para revestimento de acordo com qualquer uma das reivindicações 12 a 19, **caracterizado pelo fato de que** compreende desde 20 até 90% em peso de água.

25 21. Cordão para o reforço de artigos de borracha **caracterizado por** compreender filamentos de material para o aumento da resistência revestidos com uma película de revestimento formada por secagem de um látex para revestimento como definido em qualquer uma das reivindicações de 12 a 20.

30 22. Cordão de acordo com a reivindicação 21, **caracterizado pelo fato de que** os filamentos são fibras de vidro.

23. Cordão de acordo com a reivindicação 21 ou 22, **caracteri-**

zado pelo fato de que os filamentos têm um valor de tex de desde 50 até 1000.

24. Artigo de borracha **caracterizado por** compreender uma matriz de borracha e um cordão como definido em qualquer uma das reivindicações de 21 a 23, em que a matriz de borracha compreende borracha de
5 etileno-propileno-dieno.

25. Artigo de borracha de acordo com a reivindicação 24, **caracterizado pelo fato de que** a matriz de borracha compreende uma carga.