



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

(11) PI 0810968-0 B1

(22) Data do Depósito: 17/04/2008

(45) Data de Concessão: 02/10/2018



(54) Título: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE MISTURAS DE BORRACHA, MISTURAS DE BORRACHA, PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE VULCANIZADOS E VULCANIZADOS

(51) Int.Cl.: C08K 3/36; C08K 5/54; C08K 9/00; C08L 21/00

(30) Prioridade Unionista: 27/04/2007 DE 102007020451.7

(73) Titular(es): ARLANXEO DEUTSCHLAND GMBH

(72) Inventor(es): WERNER OBRECHT

(85) Data do Início da Fase Nacional: 27/10/2009

PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE MISTURAS DE BORRACHA,
MISTURAS DE BORRACHA, PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE VULCANIZADOS
E VULCANIZADOS

[001] A presente invenção se refere à produção de misturas de borracha, contendo microgel, que podem ser obtidas consoante este processo, abrange processos para a produção de vulcanizados, bem como vulcanizados de acordo com o processo de vulcanização, especialmente na forma de pneus, partes de pneus ou artigos técnicos de borracha. Pelos processos consoante a invenção, as propriedades físicas e mecânicas de misturas de borracha não vulcanizadas e vulcanizadas, o ácido silícico e microgéis, especialmente microgéis contendo borrachas, serão aperfeiçoadas pelo fato de que a transformação é realizada de maneira sequencial, em vários estágios separados, com o emprego de composições de organossilício com teor de enxofre.

[002] Para a produção de faces de rolamento de pneus com uma boa combinação de propriedades de resistência ao deslizamento a úmido e desgaste por fricção, como é exigido para faces de rolamento de veículos automotores, é conhecido o emprego de misturas de borracha, contendo ácido silícico. Para que seja lograda a desejada combinação de propriedades, torna-se importante a boa dispersão do ácido silícico, fazendo o acoplamento na matriz de borracha durante a vulcanização. Para tanto, na produção da mistura, são empregadas silanas orgânicas, contendo enxofre (p.ex. DE -A-24 47 614; US-A-4,709,065; EP-A-0 501 227; EP-A-99 074; DE-A-3 813 678 bem como EP-A-447 066).

[003] Nessas patentes, por ocasião do preparo da mistura, é empregado ácido silícico em combinação com silanas orgânicas, contendo enxofre. As silanas são integradas na mistura no mesmo passo de mistura como o ácido silícico, a fim

de hidrofobar o ácido silícico e para lograr boa dispersão na mistura. Adicionalmente, com os organossilício com teor de enxofre se consegue, na vulcanização, um bom acoplamento do ácido silícico na matriz de borracha.

[004] Nessas patentes se encontra novamente um ensinamento para combinar ácido silícico com microgéis em adição à integração sequencial de silanas.

[005] Também o emprego de microgéis em compostos de borracha é conhecido, sendo, por exemplo, descrito nas seguintes patentes e pedidos: EP-A-405 216, EP-A-0 575 851, DE-A-197 01 489, EP-A-1 149 866, EP-A-1 149 867, EP-A-1 152 030, EP-A-1 298 166, EP-A-1 245 630 e EP-A-1 291 369.

[006] A patente EP-A-405 216 ensina a produção e o emprego de géis em base de policloropreno. A patente EP-A-0 575 851 ensina a produção e o emprego de géis em base de polibutadieno e a patente EP-A-0 854 171 ensina a produção de géis com grupos ativos de vulcanização. Segundo o ensinamento desta patente, o emprego de géis é vantajoso para que seja lograda uma boa relação de resistência ao desligamento úmido/resistência ao rolamento. Um indicio para esta combinação de propriedades, é a diferença das elasticidades de ricochete a 70°C e 23°C ($\Delta(R_{70}-R_{23})$). Não obstante, não são satisfatórias as propriedades mecânicas dos vulcanizados produzidos com esses géis.

[007] Consegue-se um aperfeiçoamento das propriedades mecânicas de compostos de borracha, contendo microgéis, pelo emprego de silanas (EP-A-1 063 259/U8-A-6,399,706). Os compostos se baseiam em NR e contêm somente gel sem outras substâncias de enchimento. A produção de compostos é feita em um processo de dois estágios. Segundo o ensinamento desta patente, nas dosagens de gel de 75 phr (sem sílica) foram

encontradas diferenças muito elevadas das elasticidades de ricochete entre 70°C e 23°C (valores máximos de 43% e 45% na 3ª. série de misturas). Não obstante, não são suficientes as propriedades mecânicas dos vulcanizados, especialmente o produto ($V_{300} \times \epsilon_b$) a partir do valor de tensão a 300% alongamento (V_{300}) e alongamento por ruptura (ϵ_b).

[008] Pela combinação de sílica, microgel e negro de fumo em compostos contendo borracha (EP-A- 1 401 951/US-A-2003/092827) se conseguem outros aperfeiçoamentos, especialmente nas propriedades mecânicas dos vulcanizados, expressas como produto $V_{300} \times \epsilon_b$. Os melhores valores são encontrados na adição de 1 phr do microgel ($V_{300} \times \epsilon_b = 5106$). Com aumento adicional da parcela de microgel, o produto de $V_{300} \times \epsilon_b$ passa a ficar pior. Na presença de sílica, os valores mais altos para as diferenças das elasticidades de ricochete $\Delta(R_{70}-R_{23})$ = representam 30% (série de mistura A) bem como 36% (série de mistura B). A maior diferença das elasticidades de ricochete A ($R_{70}-R_{23}$) = 38 % é encontrada no composto no. 8, isento de sílica, na série de mistura B.

[009] Segundo os ensinamentos das patentes EP-A-1 149 866, EP-A-1867, EP-A-1 152 030, EP-A-1 298 166, EP-A-1 245 630, EP-A-1 291 369 são produzidos compostos de borracha, contendo ácido silícico, em combinação com gel. Nessas patentes, não se encontra um ensinamento para a adição sequencial de silanas. Além disso, faltam nas citadas patentes indicações sobre o módulo 300 (V_{300}). Desta maneira, não se torna possível fazer uma comparação das propriedades mecânicas dos vulcanizados, produzidos consoante o ensinamento dessas patentes, com outros dados adicionais, disponíveis na literatura de patentes, etc., na base do produto ($V_{300} \times \epsilon_b$).

[010] Para prover um aprimoramento adicional das

propriedades de compostos de borracha, contendo ácido silícico e géis de borracha, são necessários outros aperfeiçoamentos das propriedades dos vulcanizados, especialmente do produto do valor da tensão a 300% de alongamento e alongamento por ruptura ($V_{300} \times E_b$) sem que as diferenças das elasticidades de ricochete $A(R_{70}-R_{23})$ sejam prejudicadas.

[011] Foi, agora, verificado que este objetivo pode ser alcançado com compostos de borracha, especialmente na base de SBR e BR5, que contêm, como substâncias enchedoras, ao menos um material de enchimento oxídico, com teor de hidroxila, como, especialmente, ácido silícico e gel de borracha, quando a produção da mistura for realizada em vários estágios, sendo que a adição da silana orgânica, com teor de enxofre, é dividida no mínimo em dois estágios misturadores.

[012] Portanto, constitui objeto da invenção um processo para a produção de misturas de borracha que envolve a mistura dos seguintes componentes:

[013] a) um ou vários componentes de borracha,

[014] b) uma ou várias substâncias de enchimento, contendo grupos hidroxila,

[015] c) um ou vários microgéis, contendo grupos hidroxila,

[016] d) uma ou várias composições, de organossilício, contendo enxofre,

[017] e) eventualmente um ou vários meios de vulcanização,

[018] f) eventualmente um ou vários aditivos de borracha, caracterizado pelo fato de que o composto de organossilício, com teor de enxofre, é adicionado em combinação com ao menos duas porções separadas, sendo que a primeira porção abrange ao menos 30% em peso da quantidade total do

composto silício-orgânico, contendo enxofre.

COMPONENTES DE BORRACHA A)

[019] Os componentes de borracha a), de acordo com a invenção, abrangem, de preferência, aqueles em base de dienos, como especialmente borrachas, contendo ligações duplas, que praticamente não contêm parcela de gel e que são designados, consoante a DIN/ISO 1629 como *R-Kautschuke*. Essas borrachas possuem ligações duplas na sua cadeia principal. Componentes de borracha preferencialmente usados são, por exemplo, aqueles em base de:

- [020] NR: Borracha natural
- [021] SBR: Borracha de estireno/butadieno
- [022] BR: Borracha de polibutadieno u.k.IR: poli-isopreno
- [023] SIBR: Borracha de estireno/isopreno
- [024] NBR: Borracha nitrílica
- [025] IIR: Borracha de butila (Borracha de isobuteno/isopreno)
- [026] HNBR: Borracha nitrílica hidrogenada
- [027] CR: Policloropreno
- [028] XSB: Borracha de estireno/butadieno carboxilada
- [029] XNBR: Borracha de butadieno/acrilonitrilo carboxilada
- [030] ENR: borracha natural epoxidada.
- [031] ESB: Borracha de estireno/butadieno epoxidada e suas misturas.

[032] Componentes de borracha, contendo ligações duplas, de acordo com a invenção também incluem aquelas que, de acordo com a DIN/ISO 1629, são *M-Kautschuke* e que, além da cadeia principal saturada, apresentam ligações duplas e cadeias

colaterais. Daí faz parte, por exemplo, EPDM.

[033] Componentes preferidos de borracha, de acordo com a invenção, são: NR, BR, IR, SBR, IIR e EPDM.

[034] Especialmente preferidos são a borracha natural (NR) e poli-isopreno (IR) de produção sintética, bem como borrachas de estireno/diolefina, especialmente estireno/dieno, especialmente borrachas de estireno/butadieno, bem como misturas dessas borrachas.

[035] Compreende-se com a expressão estireno/diolefina (especialmente borrachas de butadieno) também como da solução SBR: borrachas abreviadamente L-SBR também como borrachas de emulsão SBR, abreviadamente E-SBR. Com a expressão L-SBR entende-se polímeros com teor de borracha, produzidos em um processo de solução na base de aromáticos vinílicos e dienos conjugados (H. L. Hsieh, R. P. Quirk, Mareei Dekker Inc. New York-Basel 1996; I. Franta Elastomers and Rubber Compounding Materials; Elsevier 1989, pag. 73-74, 92-94; Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Thieme Verlag, Stuttgart, 1987, Band E 20, Seiten 114 bis 134; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol A 23, Rubber 3. Synthetic, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1993, S. 239-364 bem como (FR 2 295 972)). Monômeros aromáticos de vinila adequados são estireno, o- m- e -p metilestireno, misturas técnicas de metilestireno, p- terc. Butilestireno, [alfa]-metilestireno, p-metoxiestireno, vinilnaftalina, divinilbenzol, trivinilbenzol e divinilnaftalina. É preferido o estireno. O teor de aromato vinila integrado por polimerização situa-se, de preferência, entre 5 a 50% em peso, preferencialmente entre 10 a 40 % em peso. Diolefinas adequadas são 1,3-Butadieno, Isopreno, 1,3-Pentadieno, 2,3-dimetilbutadieno 1-fenil-1,3- butadieno e 1,3-Hexadieno. São

preferidos 1,3-Butadieno e isopreno. O teor de dienos integrados por polimerização, situa-se entre 50 a 95 % em peso, de preferência entre 60 a 90 % em peso. O teor de grupos vinila no dieno integrado por polimerização situa-se entre 10 e 90%, o teor de ligações duplas em base de 1,4-trans, situa-se entre 20 e 80% e o teor de ligações duplas em base de 1,4-cis, é complementar à soma de grupos vinila e ligações duplas em base de 1,4 trans. O teor de vinila do L-SBR é, de preferência, > 20%.

[036] Comumente, os monômeros polimerizados e as diferentes configurações de dienos estão estatisticamente distribuídas em polímeros. Também borrachas com estrutura em forma de bloco, designados como borracha integral, devem ser enquadrados sob a definição de L-SBR (A) (K.-H. Nordsiek, K.-H. Kiepert, GAK Kautschuk Gummi Kunststoffe 33 (1980), no. 4, 251-255).

[037] Sob L-SBR devem ser compreendidas borrachas ramificadas e com grupos terminais modificados. Por exemplo, são aqui citados os documentos FR 2 053 786 e JP-A-56- 104 906. Como agente de ramificação, será empregado, de preferência, tetracloreto de silício ou tetracloreto de estanho.

[038] A produção do componente de borracha a) para as misturas de borracha de acordo com a invenção, se realiza especialmente por polimerização aniônica de solução, isto é, por meio de um catalisador em base de álcalis ou metais alcalino terrosos, em um solvente orgânico.

[039] As borrachas/aromato vinila/diolefina, polimerizados em solução, possuem, vantajosamente, valores Mooney entre 20 e 150 unidades Mooney, preferencialmente 30 a 100 unidades Mooney, especialmente os tipos E-SBR com alto índice molecular com valores Mooney > 80 ME podem conter óleos

em quantidades de 30 a 100 partes em peso, referidos a 100 partes de peso de borracha. As borrachas L-SBR, isentas de óleo, apresentam temperaturas vítreas de -80° a $+20^{\circ}$ C, determinadas por meio de termoanálise diferencial (DSC).

[040] Sob a expressão E-SBR se compreende polímeros, contendo borracha, que são produzidos em um processo de emulsão na base de aromatos vinílicos, dienos conjugados e, eventualmente, outros monômeros. A *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, de Ullmann, Vol A 23, Rubber 3. Synthetic, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1993, p. 247-251). Aromatos vinílicos são estireno, p- metilestireno e alfa-metilestireno. Dienos são especialmente butadieno e isopreno. Outros monômeros são especialmente acrilnitrila.

[041] O teor de aromatos vinílicos se situa entre 10 e 60% em peso. A temperatura vítrea está situada entre -50 e $+200^{\circ}$ C (determinada por meio de DSC) e os valores Mooney entre 20 e 150 unidades Mooney. Especialmente os tipos E-SBR, com alto teor molecular, com valores Mooney > 80 ME, podem conter óleos em quantidades de 30 a 100 partes em peso referido a 100 partes em peso de borracha. As borrachas L-SBR, isentas de óleo, apresentam temperaturas vítreas de -80° a $+20^{\circ}$ C, determinadas por termoanálise diferencial (DSC).

[042] O polibutadieno (BR) abrange, especialmente, duas classes de tipos de polibutadieno. A primeira classe apresenta um teor 1,4-cis mínimo de 90% e será produzida como auxílio de catalisadores Ziegler/Natta na base de metais de transição. De preferência, são empregados sistemas de catalisador na base de Ti-, Ni-, Co- e Nd- (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Thieme Verlag, Stuttgart, 1987, Band E 20, pág. 114 a 134; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol A 23, Rubber 3. Synthetic, VCH

Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1993, S. 239- 364). A temperatura vítrea deste polibutadieno situa-se, preferencialmente, em $< -90^{\circ}\text{C}$ (determinado através de DSC).

[043] A segunda classe de polibutadieno é produzida com catalisadores Li, apresentando teor de vinila de 10% a 80%. As temperaturas vítreas dessas borrachas de polibutadieno situam-se na faixa de -90 a $+20^{\circ}\text{C}$ (determinadas através de DSC).

[044] Poli-isopreno (IR) possui um teor 1,4-cis mínimo de 70%. É empregado tanto poli-isopreno 1,4-cis- (IR), de produção sintética, como também borracha natural (NR). Em forma sintética, IR é produzido tanto por meio de catalisadores de lítio como também com o auxílio de catalisadores Ziegler/Natta (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Thieme Verlag, Stuttgart, 1987, Band E 20, pág. 114 a 134; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 23, Rubber 3. Synthetic, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1993, S. 239-364). De preferência é empregada borracha natural.

[045] Também se enquadra no IR poli-isopreno, conhecido como 3,4-poli-isopreno, apresentando temperaturas vítreas na faixa de -20 a $+30^{\circ}\text{C}$.

[046] Preferivelmente, de acordo com a invenção, o componente de borracha será escolhido do grupo que consiste de: borrachas de estireno/butadieno, polibutadieno e poli-isopreno, sendo que essas borrachas também podem ser estiradas com óleos minerais.

[047] A relação dos demais componentes perante os componentes de borracha a) comumente é expresso na indicação relativa de quantidade phr (partes por cem partes de borracha (ou seja, componente a)). Comumente, para 100 partes em peso

dos componentes de borracha a) são usados de 5 a 100 partes em peso da substância enchedora oxídica, contendo grupos hidroxila b) (correspondendo a 5 a 100 phr), 1 a 30 phr, de preferência 5 a 25 phr dos microgéis c), 0,1 phr a 15 phr, de preferência 0,2 phr a 10 phr da composição de organossilício, contendo enxofre d), de preferência tetrassulfeto bis-(triethoxisililpropila ou dissulfeto bis-(triethoxisililpropila), 0,1 a 15 phr, de preferência 0,1-10 phr dos meios de vulcanização e) bem como de 0,1 a 200 phr dos aditivos de borracha f). Preferivelmente, as misturas de acordo com a invenção contêm negro de fumo em quantidades de 1 a 100 phr.

[048] Substância enchedora oxídica, contendo grupos hidroxila b). Como substância enchedora b), contendo grupos hidroxila, preferencialmente será empregada uma substância enchedora com teor de silício, oxídica e contendo grupos hidroxila, como especialmente ácido silícico. Especialmente tais ácidos silícicos hidrofílicos possuem grupos hidroxila, especialmente à superfície.

[049] Ácido silícico ou "Sílica" (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1993, "Silica", S.635-645), é especialmente empregado como ácido silícico pirogêneo (ibid. S. 635-642) ou como ácido silícico precipitado (ibid. 642-645), sendo que, de acordo com a invenção, o ácido silícico precipitado será preferido. Os ácidos silícicos precipitados possuem uma superfície específica de 5 a 1000 m²/g, determinado de acordo com BET, de preferência uma superfície específica de 20 a 400 m²/g. São obtidos por tratamento de silicatos de sódio com ácidos inorgânicos, sendo que, de preferência, é empregado ácido sulfúrico. Os ácidos silícicos podem, eventualmente, estar presentes também como óxidos misturados com outros óxidos

metálicos, como Al-, Mg-, Ca-, Ba-, Zn-, Zr-, Ti-.

[050] De preferência, ácidos silícicos, de acordo com a invenção, são empregados com superfícies específicas de 5 a 1000 m²/g, mais preferido 20 a 400 m²/g, sempre determinadas segundo o BET.

[051] A substância enchedora oxidica, empregada consoante a invenção, contendo grupos hidroxila b), será preferencialmente empregada em quantidades de 20 a 150 phr, preferencialmente 30 a 120 phr, referido a 100 phr (partes por 100 partes de borracha), sendo que a substância enchedora oxidica, contendo grupos hdiroxila b), representa, de preferencia, no mínimo 50% da parcela de substância sólida, referida à quantidade total das substâncias enchedoras empregadas.

MICROGÉIS C)

[052] Os microgéis que podem ser empregados na composição vulcanizável de acordo com a invenção, possuem temperaturas vítreas na faixa de -75 °C a + 120°C (determinadas por meio de DSC).

[053] O microgel empregado na composição vulcanizável, de acordo com a invenção, é, normalmente, um microgel reticulado na base de homopolímeros ou copolímeros. Nos microgéis usados, de acordo com a invenção, trata-se, portanto, geralmente de homopolímeros ou copolímeros reticulados. As expressões homopolímeros e copolímeros são suficientemente conhecidas do especialista, sendo explicitadas, por exemplo, por Volknert, Polymer Chemistry, Springer 1973.

[054] As temperaturas de transição vítrea dos microgéis normalmente se situam 1° a 10° C mais altas do que as temperaturas de transição vítrea dos correspondentes homo- ou copolímeros não reeticulados, sendo que as temperaturas de

transição vítrea dos microgéis, em uma primeira aproximação, aumentam em sentido proporcional ao grau de reticulação. Nos microgéis de fraca reticulação, as temperaturas de transição vítrea estão situadas apenas 1°C mais altas do que nos correspondentes homo- ou copolímeros. No caso de microgéis intensamente reticulados, as temperaturas de transição vítrea podem situar-se até 10° C mais altas do que as temperaturas de transição vítrea dos correspondentes homo- ou copolímeros não reticulados. As temperaturas de transição vítrea dos copolímeros não reticulados baseados podem, especialmente, também' ser calculadas com o auxílio das seguintes equações (ver p.ex.: U. Eisele, Einführung in die Polymerphysik, Springer-Verlag):

$$[055] \quad Tg_{\text{Copolímero}} = W_1 * Tg_1 + W_2 * Tg_2 + W_3 * Tg_3 + \dots$$

[056] $Tg_{\text{Copolímero}}$: temperatura de transição vítrea em °C

[057] W_1 : Parcela de peso do homopolímero 1

[058] Tg_1 : temperaturas de transição vítrea do homopolímero 1 em °C

[059] W_2 : parcelas de peso do homopolímero 2

[060] Tg_2 : temperaturas de transição vítrea do homopolímero 2 em °C

[061] W_3 : parcela de peso do homopolímero 3

[062] Tg_3 : temperaturas de transição vítrea do homopolímero 3 em °C

$$[063] \quad Tg_{\text{copolímero}} = (W_1/Tg_1) + (W_2/Tg_2) + (W_3/Tg_3) + \dots$$

[064] $Tg_{\text{copolímero}}$: temperaturas de transição vítrea do copolímero em K

[065] W_i : parcela de peso do homopolímero em 1

[066] T_{gx} : temperatura de transição vítrea de homopolímeros 1 em K

[067] W_2 : parcela de peso do homopolímero 2

[068] T_{g2} : temperaturas de transição vítrea do homopolímero 2 em K

[069] W_3 : parcela em peso do homopolímero 3

[070] T_{g3} : temperaturas de transição vítrea do homopolímero 3 em K

[071] Bons resultados são logrados nesses cálculos, quando se parte das seguintes temperaturas de transição vítrea dos respectivos homopolímeros:

[072] Polibutadieno: -80°C , poli-isopreno: -65°C , policloropreno: -39°C , poliestireno: $+100^{\circ}\text{C}$, poliacrilnitrila: $+100^{\circ}\text{C}$, poli-alfa-metilestireno: $+115^{\circ}\text{C}$, poli(2-metacrilato hidroxietila): $+75^{\circ}\text{C}$ e Poly(2-metracrilato-hidroxipropila): $+80^{\circ}\text{C}$. Outras temperaturas de transição vítrea estão publicadas em J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, Wiley & Sons 1975.

[073] Os microgéis empregados na composição vulcanizável de acordo com a invenção, convenientemente apresentam em tolueno a 23°C , parcelas insolúveis ("teor de gel") de no mínimo 70% em peso, de preferência no mínimo 80% em peso e especialmente preferido no mínimo 90% em peso. Esta parcela insolúvel em tolueno será determinada no tolueno a uma temperatura de 23°C . No caso, 250 mg do microgel são intumescidos em 25 ml de Tolueno durante 24 horas sob vibração, a 23°C . Após a centrifugação com 20.000 rpm será separada e seca a parcela insolúvel. O teor de gel resulta do quociente do resíduo seco e da pesagem, sendo indicado em percentuais de peso.

[074] Os microgéis empregados na composição

vulcanizável, de acordo com a invenção, apresentam, comumente, em tolueno, a 230°C, um índice de intumescimento ("QI") inferior a 80, preferivelmente inferior a 60 e, especialmente, inferior a 40. De modo especialmente preferido, o índice de intumescimento dos microgéis está situado na faixa de 1 a 30, especialmente na faixa de 1 a 20. O índice de intumescimento QI será calculado do peso do Tolueno a 23°C para microgel, contendo solvente e intumescido durante 24 horas (após centrifugação a 20.000 rpm) e o peso do microgel seco, recorrendo-se à seguinte fórmula:

[075]
$$QI = \text{Peso úmido do microgel} / \text{Peso seco do microgel}.$$

[076] Para a determinação do índice de intumescimento, deixa-se intumescer 250 mg do microgel em 25 ml de tolueno durante 24 h, mediante trepidação. O gel será removido por centrifugação e pesado e, em seguida, a 70° C será seco e novamente pesado até constância de peso.

[077] Na composição vulcanizável, de acordo com a invenção, os microgéis empregados apresentam, preferencialmente, temperaturas de transição vítrea Tg na faixa de -90°C a +150°C, especialmente preferido na faixa de -80°C a +120°C.

[078] Os microgéis empregados, além disso, possuem comumente uma largura da transição vítrea ("ΔTg") superior a 5°C, de preferência maior do que 10 °C, especialmente preferido de 20° C. Microgéis que apresentam tal largura da transição vítrea, normalmente não estão reticulados integralmente de forma homogênea, contrário a microgéis totalmente homogêneos que são obtidos, por exemplo, através de reticulação com raios. Isto resulta em que a alteração de módulo da fase matricial até a fase dispersa não é direta.

Assim sendo, no caso de uma solicitação repentina não se produzem efeitos de ruptura entre a matriz e a fase dispersa, com o que são vantajosamente influenciadas as propriedades mecânicas, o comportamento de intumescimento e o comportamento de flambagem.

[079] A determinação das temperaturas de transição vítrea (T_g) e da largura da transição vítrea (ΔT_g) dos microgéis se verifica por meio de calorimetria diferencial de escaneamento (DSC). Para a determinação de T_g e ΔT_g são realizados dois ciclos de resfriamento/aquecimento. T_g e ΔT_g serão determinados no segundo ciclo de aquecimento. Para as determinações 10 - 12 mg do microgel escolhido serão introduzidos em um recipiente de ensaio DSC (painel padrão de alumínio) da Perkin-Elmer. O primeiro ciclo DSC será realizado, sendo que a prova, inicialmente, é resfriada com nitrogênio líquido para -100°C para depois ser aquecido com uma velocidade de 20K/min para $+150^\circ\text{C}$. O segundo ciclo DSC será iniciado por resfriamento imediato da prova, tão logo tenha sido alcançada uma temperatura de teste de $+150^\circ\text{C}$. O resfriamento se produz a uma velocidade aproximada de 320 K/min. No segundo ciclo de aquecimento, a prova, conforme no primeiro ciclo, mais uma vez será aquecida para $+150^\circ\text{C}$. A velocidade de aquecimento no segundo ciclo será novamente 20K/min. T_g e ΔT_g serão graficamente determinados na curva DSC do segundo processo de aquecimento. Para este fim, na curva DSC são aplicadas três retas. A 1ª. reta será aplicada na seção da curva DSC abaixo de T_g , a 2ª. reta será aplicada no ramal da curva que atravessa T_g , com ponto de virada, e a 3ª. reta na haste da curva DCS acima de T_g . Desta maneira, se obtém três retas com dois pontos de intersecção. Ambos os pontos de intersecção são marcados por uma temperatura característica. A temperatura de transição

vítrea T_g é obtida como média dessas duas temperaturas e a largura da transição vítrea ΔT_g é obtida da diferença das duas temperaturas.

[080] Os microgéis contidos na composição de acordo com a invenção são principalmente conhecidos e podem ser produzidos de modo já conhecido (ver, por exemplo, EP-A-0 405 216, EP-A-0 854 171, DE-A 42 20 563, GB-PS 1078400, DE-A-197 01 489, DE-A-197 01 488, DE-A-198 34 804, DE-A-198 34 803, DE-A-198 34 802, EP-A-1 063 259, DE-A-199 39 865, DE-A-199 42 620, DE-A-199 42 614, DE-A-100 21 070, DE-A-100 38 488, DE-A-100 39 749, DE-A-100 52 287, DE-A-100 56 311 e DE-A-100 61 174).

[081] Os microgéis usados de acordo com a invenção, especialmente partículas de borracha reticuladas na base das seguintes borrachas:

BR	Polibutadieno,
ABR	Copolímeros de ésteres de alquila C1-4 de Butadieno/ácido acrílico
IR	Poli-isopreno,
SBR	Copolimerizados de estireno-butadieno estatísticos com teor de estireno de > 0 a < 100 % em peso,
X-SBR	Copolimerizados estireno-butadieno carboxilados
FKM	Borracha de flúor,
AC	Borracha de acrilato
NBR	Copolimerizados polibutadieno-acrilnitrila com teor de acrílica de 5-60, de preferência 10- 50 % em peso
X- NBR	Borrachas nitrílicas carboxiladas
CR	Policloropreno
IIR	Copolimerizados isobutileno/isopreno com teor de

	isopreno de 0,5-10 % em peso
HNBR	borrachas nitrílicas, parcial e totalmente hidrogenadas
EPDM	Copolimerizados de etileno-propileno
EAM	Polímeros etileno/acrilato
EVM	Copolímeros acetato/vinila
Q	Borrachas de silicone
AU	Polimerizados de poliésteruretanas
EU	Polimerizados de polieteruretana
ENR	Borracha natural epoxidada ou suas misturas.

[082] A produção dos produtos de partida de microgel não reticulados é, convenientemente, realizada segundo os seguintes métodos

[083] 1. Copolimerização reticuladora em emulsão (polimerização direta) mediante emprego de monômeros de funcionalidade mais alta.

[084] 2. Reticulação de latices não reticuladas, por exemplo por meio de tratamento com agentes de reticulação, como, por exemplo, peróxido de dicumila.

[085] 3. Redispersão de polímeros, inacessíveis pela polimerização de emulsão a partir das soluções correspondentes destes polímeros em solventes orgânicos e reticulação dos latices secundários, obtidos desta forma, segundo o método 2.

[086] 4. Funcionalização dos microgéis, obtidos de acordo com os métodos 1 a 3, com métodos adequados ou pelo tamponamento com monômeros adequados.

[087] Preferencialmente, os microgéis (B) serão aqueles que podem ser obtidos de acordo com os métodos 1 e 2. Especialmente preferidos são aqueles que são produzidos pela

copolimerização de acordo com o método 1 em emulsão, sendo que na polimerização reticuladora, monômeros adequados são integrados na polimerização com monômeros funcionais básicos, especialmente hidrofuncionais.

[088] Na produção dos microgéis, usados de acordo com a invenção, por meio de polimerização com emulsão, são empregados, por exemplo, os seguintes monômeros, polimerizáveis por radicais: Butadieno, estireno, acrilnitrila, isopreno, éster do ácido acrílico e metacrílico, tetrafluoretileno, fluoreto de vinilideno, hexafluoropropeno, 2-clorobutadieno, 2,3-diclorobutadieno bem como ácidos carboxílicos de dupla ligação, como, por exemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido itacônico etc., composições hidróxi, de dupla ligação, como, por exemplo, hidroxietilmetacrilato, hidroxietilacrilato, hidroxipropilmetacrilato, hidroxipropilacrilato, hidroxibutilmetacrilato, hidroxibutilacrilato, (met)acrilatos aminofuncionalizados, acroleína, N-vinil-2-pirrolidona, N-alil-uréia e N-alil-tiouréia, ésteres secundários do ácido acrílico amino-(met), como 2-terc.-butilaminoetilenoacrilato e 2-terc.butilaminoetilmetacrilamida, etc.

[089] A reticulação do gel de borracha pode ser lograda diretamente, durante a polimerização de emulsão, como pela copolimerização com composições multifuncionais, de ação reticuladora, ou por subsequente reticulação, conforme abaixo descrito. É preferida a reticulação direta durante a polimerização de emulsão, conforme acima mencionado. Comonômeros preferidos, de funcionalidade mais elevada, ou seja, multifuncionais, são composições com ao menos dois, de preferência 2 a 4 ligações duplas C=C copolimerizáveis, como diisopropenila-benzol, divinilbenzol, trivinilbenzol,

divinileter, divinilsulfona, ftalato de dialia, cianurato trialial, 2-polibutadieno, N,N'-m-fenilenomaleimida: 2.4-tolueno bis(maleimida) e/ou trialiltrimelitato. Além disso, são considerados os criolatos e metacrilatos de álcoois polivalentes, preferencialmente 2- a 4-valentes C2 a C10, como etilenoglicol, propandiol-1,2, butandiol, hexandiol, polietilenoglicol com 2 a 20, de preferência 2 a 8 unidades oxietileno, neopentilglicol, bisfenol-A, glicerina, trimetilpropano, pentaeritrita, sorbitol com poliésteres insaturados de di- e polióis alifáticos, bem como ácido maleico, ácido fumárico, e/ou ácido itacônico.

[090] Exemplos incluem: etilenoglicoldi(met)acrilato, propilenoglicoldi(met)acrilato, 1,4-butandioldi(met)acrilato, 1,6-hexandiol(met)acrilato, trimetilolpropandi(met)acrilato, hexandioldi(met)acrilato, trimetilolpropandi(met)acrilato, trimetilolpropantri(met)acrilato, etc.

[091] Os monômeros de funcionalidade mais elevada podem ser empregados isoladamente e em combinação. Parcelas quantitativas desses monômeros estão situados, por exemplo ao redor de aproximadamente 0,01 a 10 % em peso, referido à massa total dos microgéis.

[092] Exemplos para uma reticulação direta na polimerização são descritos, à guisa de exemplo, nos seguintes documentos: EP-A-1 664 158, EP-A-1 149 866, EP-A-1 149 867, EP-A-1 298 166, EP-A-1 291 369, EP-A- 1 245 630.

[093] A reticulação para microgéis de borracha durante a polimerização por emulsão poderá também ser realizada pela continuação da polimerização até grandes volumes ou no processo de alimentação de monômeros por meio de polimerização com grandes volumes internos. Uma outra possibilidade consiste

também na realização da polimerização de emulsão na ausência de reguladores.

[094] Para a reticulação dos produtos básicos-microgel, reticulados ou fracamente reticulados, em conexão à polimerização de emulsão, será melhor empregar os latices que são obtidos na polimerização de emulsão. Também latices de borracha natural podem ser reticulados desta maneira.

[095] Agentes químicos adequados, são, por exemplo, peróxidos orgânicos, como dicumilperóxido, t-butilcumilperóxido, Bis-(t-butil-peroxi- isopropil)benzol, Di-t-peróxido butila, 2,5-Dimetilhexano-didroperóxido, 2,5-dimetilhexina-3,2,5-diidroperóxido; peróxido dibenzoila, Bis-(2,4- diclorobenzoil)peróxido, t-butilperbenzoato bem como composições azo orgânicas, como Azo-bis-isobutironitrila e Azo-bis-ciclohexanitrila, bem como composições di- e Ppolimercapto, como dimercaptoetano, 1,6-dimercaptohexano, 1,3,5-trimercaptotriazina e borrachas de polisulfetos mercapto-terminados, como produtos reacionais mercapto- terminados de bis-cloretilformal com polissulfeto de sódio.

[096] A temperatura ideal para a realização da pós-reticulação depende, naturalmente, da reatividade do agente reticulador e pode ser feita a temperatura desde temperatura ambiente até aproximadamente 180° C, eventualmente sob regime de pressão majorada (ver, no caso, Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band 14/2, pág. 848). Agentes reticuladores especialmente preferidos são peróxidos.

[097] A reticulação de borracha, contendo ligações duplas C=C para microgéis pode também ser feita na dispersão. Por exemplo, emulsão com simultânea hidratação parcial, eventualmente completa da dupla ligação C=C por hidrazina, conforme descrito em US 5,302,696 ou US 5,442,009

ou, eventualmente, outros agentes de hidratação, por exemplo, complexos de hidretos organometálicos.

[098] Antes, durante ou após a pós-reticulação, pode, eventualmente, ser realizado um aumento de partículas por aglomeração.

[099] Os microgéis usados de acordo com a invenção são modificados por grupos hidroxila, especialmente na sua superfície. O teor de grupo hidroxila dos microgéis, será determinado pela reação com hidreto de acetano e titulação do ácido acético, então liberado, com KOH segundo DIN 53240 como número hidroxila com a dimensão de mg KOH/g polímero. O número hidroxila dos microgéis situa-se, de preferência, entre 0,1-100, ainda mais preferido 1 a 100 mg KOH/g de microgel, ainda mais preferido 3 a 70 mg KOH / gramas de microgel, ainda mais preferido de 5 a 50 mg KOH / gramas de microgel.

[0100] A integração dos grupos hidroxila nos microgéis, usados de acordo com a invenção, se consegue, especialmente pelo emprego de ligações hidroxil contendo dupla ligação, como, por exemplo hidroxialquil(met)acrilatos como 2-hidroxietil(met)acrilato, 2-hidroxipropil(met)acrilato, 3-hidroxipropil(met)acrilato, 2-hidroxibutil(met)acrilato, 3-hidroxibutil(met)acrilato e 4-hidroxibutil(met)acrilato, etc.; Mono(met)acrilatos de polialquilenoglicol (com 2 a 23 unidades alquilenoxi) como polietilenoglicol, polipropilenoglicol, etc.; amidas insaturadas, contendo grupos hidroxil, como N-Hidroximetil(met)acrilamida, N-(2-hidroxietil)(met)acrilamida e N,N-Bis(2-hidroxietil)(met)acrilamida, etc.; composições vinilaromáticas, contendo grupos hidroxil, como o- hidroxiestireno, m- hidroxiestireno, p- hidroxiestireno, o- hidroxil-alfa-etilstirol, m- hidroxil-alfa-metilestireno, p- hidroxil-alfa-metilestireno e

p-vinilbenzilálcool etc.; composições, compostos, etc. (Met)álcool-alila-.

[0101] A expressão "(met)acrilato" inclui, neste pedido, sempre os acrilatos e metacrilatos.

[0102] Além disso, os grupos hidroxí também podem ser obtidos por posterior modificação de microgéis, não contendo grupos hidroxila.

[0103] Microgéis preferidos de acordo com a invenção, são aqueles na base de estireno, butadieno e hidroalquil(met)acrilatos, como HEMA, que são diretamente reticulados mediante adição de composições polifuncionais, como especialmente poliacrilatos, como trimetilolpropanotriacrilato.

COMPOSIÇÕES DE ORGANOSSILÍCIO, CONTENDO ENXOFRE D)

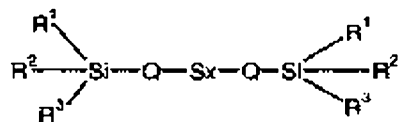
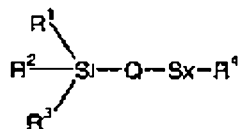
[0104] As composições de organossilício d) geralmente apresentam sempre ao menos um dos seguintes elementos estruturais:

[0105] - um elemento estrutural de organossilício, especialmente um grupo alcoxisilila-, preferencialmente um grupo trialcoxisilila,

[0106] - um elemento estrutural, contendo enxofre, especialmente um radical sulfeto ou polissulfeto S_x , onde x no meio pode ser eventualmente de 1 a 10, preferencialmente de 1 a 6,

[0107] - um chamado grupo espaçador Q bivalente que une o elemento estrutural de organossilício com o elemento estrutural com teor de enxofre.

[0108] Como composições de organossilício, contendo enxofre, são especialmente consideradas aquelas com as seguintes estruturas básicas:



[0109] onde

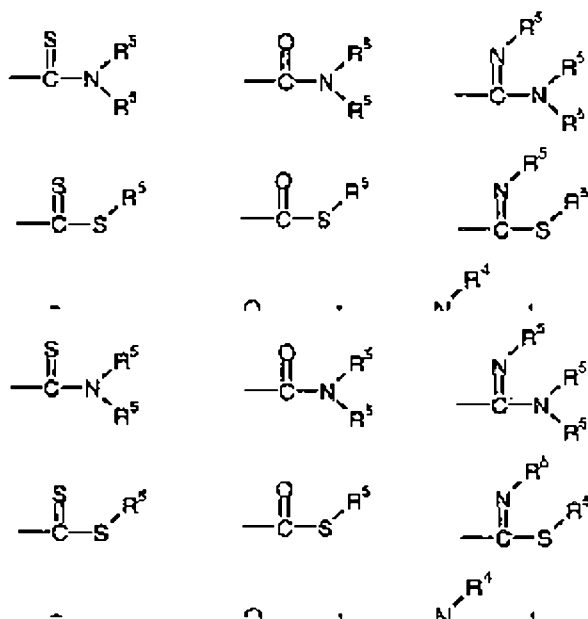
[0110] x no meio pode ser de 1 a 10, preferencialmente 1 a 6,

[0111] R¹, R² e R³ significam grupos alcoxi, preferencialmente com 1 a 10 átomos carbono,

[0112] Q representa um grupo *spacer* especialmente na base de cadeias carbono alifáticas, aromáticas ou

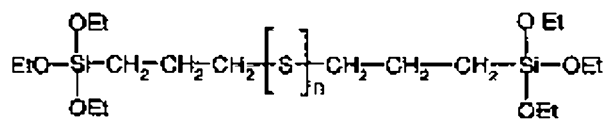
[0113] heteroaromáticas, com 1 a 20 átomos carbono, de preferência de 1 a 10 átomos carbono e com 1 a 3 heteroátomos, como oxigênio, enxofre, nitrogênio,

[0114] R⁴ representa hidrogênio, alquila e/ou um radical com as seguintes estruturas:



[0115] onde R representa um radical alifático, heteroalifático, cicloalifático, aromáticos ou heteroaromático com 1 a 20, de preferência 1 a 10, átomos carbono e 1 a 3 heteroátomos, como oxigênio, nitrogênio ou enxofre.

[0116] Composições de organossilício preferidas, com teor de enxofre, são Bis (tri-etoxi-silil-propil-polissulfanas) com a seguinte fórmula estrutural:



[0117] com $n = 2$ a 4 . Tais produtos são comercializados sob a marca Silan Si 75 ($n = 2$) e como Silan Si 69 ($n = 4$) pela empresa Fa. Degussa.

[0118] As composições deorganossilício com teor de enxofre são, convenientemente, empregadas em quantidades globais de 0,2 phr a 12 phr.

[0119] De acordo com a invenção, é essencial que as composições de organossilício, contendo enxofre, d) sejam adicionadas em ao menos duas porções separadas. Separado quer dizer que entre a adição das porções se encontra uma distância temporal. Ao especialista fica claro o que isto significa na prática, sem que seja determinado um limite inferior para a distância temporal. De preferência, a distância temporal é de ao menos 1 minuto aproximadamente, e ainda mais preferido ao menos de 20 minutos até 6 ou 8 horas, dependendo da mistura de borracha e aparelhagem de mistura. Preferencialmente, a adição se verifica durante ao menos dois estágios de mistura diferentes, com temperaturas majoradas de especialmente mais do que 60°C , entre as quais está situado especialmente um passo de resfriamento.

MEIOS DE VULCANIZAÇÃO E)

[0120] Meios de vulcanização, usados de acordo com a invenção, são especialmente enxofre ou meios de liberação de enxofre, como, por exemplo, ditiomorfolma (DTDM) ou 2-(4-morfolino-ditio) benzotiazol (MBSS). Enxofre e meios de liberação de enxofre são empregados em quantidades de, por exemplo, 0,1 a 15 partes em peso, de preferência 0,1 - 10 partes em peso, referido à quantidade total de borracha.

ADITIVOS DE BORRACHA F)

[0121] Fazem parte dos aditivos de borracha, usados de acordo com a invenção, os aceleradores de vulcanização. Exemplos de aceleradores adequados de vulcanização são, por exemplo, Mercapto-benzotiazóis, sulfenamidas, guanidinas, dissulfetos de tiurama, ditiocarbamatos, substâncias de tiouréia, tiocarbonatos bem como ditiofosfatos, etc. (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1993, vol A 23 "Chemicals and Additives", S. 366-417).

[0122] Convenientemente, os aceleradores de vulcanização não são adicionados em um passo de mistura a temperaturas majoradas que é realizado para ativação da substância enchedora oxídica, contendo grupos hidroxila, como o ácido silícico, ou seja, os microgéis, mediante as composições de organossilício, contendo enxofre já que resultariam em uma vulcanização prematura da mistura. Portanto, serão integrados preferencialmente após o acréscimo das temperaturas com teor de enxofre, organossilício, a temperaturas preferencialmente abaixo de 100° C.

[0123] Os aceleradores de vulcanização serão empregados preferencialmente em quantidades de 0,1 a 15 partes em peso, preferencialmente 0,1-10 partes em peso, referido à

quantidade total de borracha.

[0124] As misturas de borracha, produzidas de acordo com a invenção, contêm preferencialmente ao menos um acelerador de vulcanização. Frequentemente, as misturas contêm vários aceleradores, eventualmente em combinação com ativadores.

[0125] As misturas de borracha, produzidas de acordo com a invenção, contêm, de preferência, outros aditivos de borracha já conhecidos.

[0126] Daí fazem parte, especialmente, também outras substâncias enchedoras, como especialmente o negro de fumo, que é usado preferencialmente nas misturas de borracha, produzidas de acordo com a invenção.

[0127] Negros de fumo (E) produzidos de acordo com a invenção, veja "carbon" ou "carbon black" (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1993, vol A 5 "Carbon Black", S.95-158) são preferencialmente obtidos de acordo com o processo denominado *gas black-*, *furnace black-*, *lamp black-* e *thermal black-* sendo designados de acordo com a nova nomenclatura ASTM (ASTM D 1765 e D 2516) como N 110, N 115, N 121, N 125, N 212, N 220, N 231, N 234, N 242, N 293, N 299, S 315, N 326, N 330, N 332, N 339, N 343, N 347, N 351, N 375, N 472, N 539, N 550, N 582, N 630, N642, N 650, N 660, N 683, N 754, N 762, N 765, N 772, N 774, N 787, N 907, N 908 N 990, N 991 S 3 etc. Os negros de fumo empregados de acordo com a invenção possuem, preferencialmente, superfície BET entre 5 a 200 m²/g.

[0128] De acordo com a invenção, o negro de fumo será preferencialmente empregado em quantidades de 0 a 120 phr, preferencialmente de 1 a 100 phr, mais preferido de 5 a 80 phr.

[0129] De acordo com a invenção, a quantidade

total de substância de enchimento oxidica, contendo grupos hidroxila, b) e o negro de fumo situa-se, de preferência, a 20 a 160 phr, preferencialmente 25 a 140 phr.

[0130] Outras substâncias enchedoras, eventualmente empregadas, são:

[0131] silicatos sintéticos, como silicato de alumínio, silicato de álcalis terrosos, como

[0132] - silicato de magnésio ou silicato de cálcio com superfícies BET de 20-400 m²/g e diâmetros de partículas primárias de 5-400 nm

[0133] - silicatos naturais, como caolim, e outros ácidos silícicos de ocorrência natural,

[0134] - Óxidos metálicos, como óxido de zinco, óxido de cálcio, óxido de magnésio, óxido de alumínio,

[0135] -Carbonatos metálicos, como carbonato de cálcio, carbonato de magnésio, carbonato de zinco

[0136] - Sulfatos metálicos, como sulfato de cálcio, sulfato de bário,

[0137] -Hidróxidos metálicos, como hidróxido de alumínio e hidróxido de magnésio,

[0138] -Fibras de vidro e produtos de fibras de vidro (cintas, tiras ou microesferas de vidro)

[0139] -Termoplásticos (poliamida, poliéster, aramida, policarbonato, 1,2 polibutadieno sindiotático e polibutadieno trans-1,4 bem como celulose e amido, todos não se enquadram na definição do componente b).

[0140] Outros aditivos de borracha abrangem agentes protetores contra envelhecimento, meios protetores contra reversão, meios protetores contra luz, meios protetores contra ozônio, meios auxiliares de processamento, emolientes, óleo mineral, *tackifier*, propelentes, corantes, pigmentos,

ceras, resinas, diluentes, ácidos orgânicos, retardadores de vulcanização, ativadores de vulcanização, como óxido de zinco, ácido esteárico, bem como estearato de zinco, óxido metálicos, bem como outros ativadores de substâncias enchedoras, como, por exemplo, trietanolamina, trimetilpropano, polietilenoglicol, hexantriol, trialcoxissilanas alifáticas ou outros conhecidos na indústria da borracha (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1993, vol A 23 "Chemicals and Additives", S. 366- 417).

[0141] Os aditivos de borracha são empregados em quantidades convencionais, entre outros fatores de acordo com a finalidade de uso. Quantidades convencionadas para aditivos de borracha individuais, à exceção dos demais materiais enchedores, como especialmente negro de fumo ou óleo mineral, situam-se, por exemplo, ao redor de 0,1 a 50 phr.

[0142] A produção da mistura se processa, convenientemente, em ao menos dois estágios, sendo que, preferencialmente, no primeiro de ao menos dois estágios misturadores, passam a ser integrados à mistura os componentes a) + b) + c), bem como de 30% a 80%, de preferência 40 a 60% da quantidade total da composição de organossilício, contendo enxofre, d) é acrescida à mistura, sendo feito o tratamento a temperaturas preferencialmente de 80 a 200, mais preferido 120° C a 190° C, ainda mais preferido de 130° C a 180° C em forma termomecânica entre 1 a 15 minutos, preferencialmente de 2 a 10 min, sendo que a quantidade total de microgel c) está contida na mistura de borracha no todo ou em parte durante a primeira etapa de mistura. Na primeira etapa de mistura podem ser adicionados aos componentes mencionados especialmente outros aditivos de borracha, como emolientes, ativadores de vulcanização, como óxido de zinco, ácido esteárico, meios de

vulcanização, como enxofre, meios protetores contra envelhecimento, bem como uma base orgânica, como difenilguanidina ou di-o-tolilguanidina, os quais, de preferência, não serão adicionados na presença de meios de vulcanização. Convenientemente, na primeira etapa da mistura não serão adicionados aceleradores de vulcanização, a fim de evitar uma vulcanização prematura.

[0143] Convenientemente, resfria-se a mistura de borracha, obtida no primeiro estágio misturador, para $< 140^{\circ}\text{C}$, preferencialmente $< 100^{\circ}\text{C}$, antes de ser adicionada a quantidade restante de composição de organossilício, contendo enxofre, bem como os demais componentes. Também é possível uma armazenagem das misturas a temperatura ambiente entre o primeiro e o segundo estágio misturador.

[0144] Preferencialmente, no segundo estágio misturador da mistura obtida no primeiro estágio misturador, será adicionada a quantidade restante de composição de organossilício, contendo enxofre, sendo tratada em processo termomecânico a temperaturas preferencialmente de 80 a 200, mais preferido 120°C a 190°C , ainda mais preferido 130°C a 180°C , entre 1 a 15 minutos, preferencialmente 2 a 10 min. Na segunda etapa misturadora, em aditamento aos componentes citados, podem ser adicionados outros aditivos de borracha, como emolientes, ativadores de vulcanização, como óxido de zinco, ácido esteárico, meios de vulcanização, como enxofre, meios protetores contra envelhecimento, bem como uma base orgânica como difenilguanidina ou di-o-tolilguanidina, caso isto não tenha sido já feito na primeira etapa misturadora. Convenientemente, também na segunda etapa misturadora não serão adicionados aceleradores de vulcanização, a fim de evitar uma vulcanização prematura a elevadas temperaturas.

[0145] Convenientemente, a mistura de borracha obtida na segunda etapa misturadora, será resfriada, para temperaturas de $< 100^{\circ}\text{C}$, preferencialmente $< 80^{\circ}\text{C}$ antes de serem adicionados outros componentes e especialmente um ou vários aceleradores de vulcanização. Também é possível uma armazenagem da mistura a temperatura ambiente, entre o segundo e terceiro estágio misturador.

[0146] No tratamento termomecânico da mistura de borracha na primeira e segunda etapa misturadora, terá de ser evitada uma vulcanização prematura da mistura. Por esta razão, o tratamento termomecânico será realizado sem aditivos que resultariam em uma vulcanização prematura da mistura.

[0147] Por esta razão, a adição de aceleradores de vulcanização e eventualmente também de doadores de enxofre, bismercaptanas ocultas, bem como enxofre e eventualmente óxido de zinco e ácido esteárico terão de ser adicionados no fim da segunda etapa misturadora, após resfriamento da mistura para temperaturas de $< 120^{\circ}\text{C}$, preferencialmente $< 100^{\circ}\text{C}$ especialmente preferido $< 80^{\circ}\text{C}$.

[0148] A adição dos aceleradores pode também ser feita em um terceiro estágio misturador, que é realizado a temperaturas de $< 60^{\circ}\text{C}$ p.ex. em um cilindro.

[0149] Conjuntos adequados para a produção da mistura já são conhecidos e incluem, por exemplo, cilindros, misturadores internos ou também misturadores-extrusores.

[0150] A vulcanização das misturas de borracha, produzidas de acordo com a invenção, será realizada preferencialmente a temperaturas de $100\text{--}250^{\circ}\text{C}$, preferencialmente $130\text{--}180^{\circ}\text{C}$, eventualmente sob regime de pressão de 1 a 100 bares.

[0151] As misturas de borracha, produzidas de

acordo com a invenção, se adaptam para a produção de diferentes componentes de pneus, especialmente para as faces de rolamentos dos pneus, reforços, carcaças, paredes laterais, paredes laterais reforçadas para pneus estepe, misturas de apex, etc., bem como para a obtenção de produtos técnicos de borracha, como elementos amortecedores, guarnições de cilindros, guarnições de esteiras transportadoras, correias, teares de fiação, vedações, núcleos de bolas de golfe, solas de sapatos, etc. São especialmente adequadas as misturas para a produção de faces de rolamento de pneus, reforços de pneus, carcaças e misturas apex, pneus ou partes de pneus, incluindo também, por exemplo, faces de rolamento de pneus para verão, inverno e todas as estações, bem como faces de rolamento de pneus de veículos automotores de passeio e utilitários.

[0152] A invenção será descrita com base nos seguintes exemplos.

EXEMPLOS:

GEL DE BORRACHA

[0153] Para a presente invenção foi empregado um gel SBR com $T_g = -15^{\circ}\text{C}$. Este gel possui em toliol uma parcela insolúvel de 94,8% em peso. O índice de intumescimento no tolueno é de 7,35. O índice de hidroxila é 32,8 mg KOH/g Gel.

[0154] A produção do gel foi feita por copolimerização de uma mistura de monômeros, cuja composição está relacionada na tabela seguinte, sendo que na EP 1 298 166, com o título "[1] Production of Rubber Gel", na seção [077], foram empregadas condições de polimerização reveladas.

Monômeros	Parcelas quantitativas
Butadieno	44,5
Estireno	46,5
Trimetilolpropantrimetacrilato	1,5
Hidroxietilmetacrilato	7,5

[0155] O tratamento e preparo continuado do gel-

látex, obtido na polimerização, foi feito conforme indicado em EP 1245 630 "Production Example 1: Production of Conjugated Diene-Based Rubber Gel 1, conforme descrito nas seções [0103] e [0104].

VARIAÇÃO NA SEQUÊNCIA DE ADIÇÃO DE MICROGEL E COMPOSIÇÃO DE ORGANOSSILÍCIO, CONTENDO ENXOFRE

[0156] O ensaio 1 representa um exemplo comparativo, no qual, como substância enchedora, essencialmente é empregado ácido silícico (80 phr) além de negro de fumo (5 phr) sem microgel. A ativação do ácido silícico realiza-se com Bis(tri-etoxi-sililpropil-monosulfana) (Si 75 da empresa Degussa Hüls AG), sendo que toda a quantidade de silanas é adicionada no 1º estágio misturador.

[0157] O ensaio 2 é um exemplo comparativo, no qual a mistura de borracha, além de ácido silícico (80 phr) também contém microgel (20 phr), bem como um pouco de negro de fumo (5 phr). A ativação de ácido silícico e microgel se verifica com Bis(tri-etoxi-sililpropil-monosulfana) (Si 75 da empresa Degussa Hüls AG), sendo que a quantidade total das organosilanas, contendo enxofre, é empregada no primeiro estágio misturador.

[0158] Os ensaios 6 e 7 são ensaios comparativos não de acordo com a invenção, nos quais, na primeira etapa misturadora, foram adicionados apenas 20% da quantidade total de organosilanas com teor de enxofre, 80% da quantidade total da organosilana com teor de enxofre (= composição de organossilício, contendo enxofre) foram adicionados na segunda etapa misturadora.

[0159] Os ensaios 3, 4 e 5 deste estudo são exemplos de acordo com a invenção, nos quais, na primeira etapa misturadora, foram adicionados 75% (ensaio 5 e 4) e 50%

(ensaio 5) da quantidade total de organosilanas contendo enxofre. A quantidade total de organosilanas, contendo enxofre, nesses exemplos foi adicionada na segunda etapa misturadora. No ensaio 4, também o microgel foi adicionado somente na 2a. etapa misturadora.

1. ESTÁGIO MISTURADOR

Composto n°.	1	2	3	4	5	6	7
Solução-SBR ¹⁾	110	110	110	110	110	110	110
Polibutadieno ²⁾	20	20	20	20	20	20	20
Microgel ³⁾	-	20	20	-	20	20	-
Ácido salicílico ⁴⁾	80	80	80	80	80	80	80
Óleo mineral ⁵⁾	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
Oxido de zinco ⁶⁾	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Ácido esteárico ⁷⁾	1	1	1	1	1	1	1
TMQ ⁸⁾	1	1	1	1	1	1	1
6 PPD ⁹⁾	1	1	1	1	1	1	1
Cera de ozônio ¹⁰⁾	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
Si75 ¹¹⁾	6,4	6,4	4,8	4,8	3,2	1,3	1,3
Temperatura máxima	150	150	150	150	150	150	150
Tempo na temp.max.	6	6	6	6	6	6	6
Resfriamento e armazenagem a 23 °C [h]	24	24	24	24	24	24	24

[0160] 1) Buna® VSL 5025-1 HM da empresa Lanxess Deutschland GmbH (com 37,5 phr óleo mineral diluído)

[0161] 2) Buna® CB 25 (Neodym-Polybutadien) da empresa Lanxess Deutschland GmbH

[0162] 3) Microgel

[0163] 4) Vulkasil S da empresa Lanxess Deutschland GmbH

[0164] 5) Enerthene 1849-1

[0165] 6) Zinkweiss (óxido de zinco) Rotsiegel da empresa Firma Grillo Zinkoxid GmbH

[0166] 7) Edenor C 18 98-100 da empresa Cognis Deutschland GmbH

[0167] 8) 2,2, 4-Trimethyl-1,2-dihydrochinonlin, polymerisiert (Vulkanox® HS/LG da empresa Lanxess Deutschland

GmbH)

[0168] 9) N-1,3 -Dimethylbutyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin (Vulkanox® 4020/LG da empresa Lanxess Deutschland GmbH)

[0169] 10) Antilux® 654 da empresa RheinChemie GmbH

[0170] 11) Bis (tri-ethoxy-silylpropyl monosulfan) (Si 75 da empresa Degussa Hüls AG)

2º Estagio misturador Composto n°.	1	2	3	4	5	6	7
Microgel	-	-	-	20	-	-	20
Si75	-	-	1, 6	1, 6	3, 2	5, 1	5, 1
Temperatura máxima	150	150	150	150	150	150	150
Tempo na temp.max.	6	6	6	6	6	6	6
Resfriamento e armazenagem a 23°C [h]	24	24	24	24	24	24	24

3º. ESTÁGIO

Composto n°.	1	2	3	4	5	6	7
Negro de fumo ¹²⁾	5	5	5	5	5	5	5
Enxofre ¹³⁾	1, 9	1, 9	1, 9	1, 9	1, 9	1, 9	1, 9
CBS ¹⁴⁾	1, 9	1, 9	1, 9	1, 9	1, 9	1, 9	1, 9
DPG ¹⁵⁾	2, 3	2, 3	2, 3	2, 3	2, 3	2, 3	2, 3
Temperatura máxima [°C]	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50

[0171] 12) Corax N 234 da empresa Degussa Hüls AG

[0172] 13) Enxofre solúvel (enxofre moido 90/95° Chancel® da empresa Firma Solvay Barium Strontium)

[0173] 14) N-Ciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida (Vulkanox® CZ/C da empresa Lanxess Deutschland GmbH)

[0174] 15) Difenilguanidina (Vulkacit® D/C da

empresa Lanxess Deutschland GmbH).

[0175] Na mistura de borracha não vulcanizada foram determinados a viscosidade Mooney e a relaxação de Mooney depois de 10 e 30 seg. Ficou evidenciado que os ensaios 3 e 5, de acordo com a invenção, apresentaram menores viscosidades de Mooney (ML1+1 e ML1+4 sempre a 100°C), bem como menores relaxações de Mooney depois de 10 e 30 seg. do que os ensaios comparativos 1 e 2. Isto significa que as misturas, produzidas de acordo com a invenção, podem ser processadas mais facilmente do que os ensaios comparativos 1 e 2.

TESTE DE MISTURA

Composto n°.	1	2	3	4	5	6	7
ML1+1 (100°C) [ME]	133,9	116,3	114,6	130	109,7	103,5	114,2
ML 1+4 (100°C) [ME]	98,8	99,4	97,3	110,5	92	89,5	97,2
Relaxação/10sec. [%]	31,6	30,3	29,3	33,2	28,8	27,7	29,4
Relaxação Mooney/ 30sec. [%]	24,5	23,3	22,5	27,2	22,2	20,9	23,3

[0176] O comportamento de vulcanização das misturas é examinado no reômetro a 160° C segundo DIN 53 529, com o auxílio do reômetro de Monsanto MDR 2000E. Desta maneira, foram determinados dados característicos, como F_a , F_{max} , $F_{max} - F_a$, t_{10} , t_{50} , t_{90} e t_{95} .

[0177] Segundo DIN 53 529, Parte 3, significam:

[0178] F_a : Indicação vulcamétrica no mínimo dos isoterms

[0179] de reticulação

[0180] F_{max} : Máximo da indicação vulcamétrica

[0181] $F_{max} - F_a$: Diferenças das indicações vulcamétricas entre máximo e mínimo

TESTE VULCAMÉTRICO

Composto n°.	1	2	3	4	5	6	7
F _a [dNm]	3, 59	4, 12	4, 66	6, 11	4, 31	4, 26	5, 33
F _{max} [dNm]	20, 15	18, 2	18,	19,	17,	17,	18,
F _{max} - F _a [dNm]	16, 56	13,	13,	13,	13,	13,	13,
t ₁₀ [sec]	91	118	122	112	126	125	113
t ₅₀ [sec]	188	211	213	204	217	211	202
t ₉₀ [sec]	685	615	630	665	660	589	578
t ₉₅ [sec]	985	878	896	940	935	883	849
t ₉₀ - t ₁₀ [sec]	497	404	417	461	443	378	376

[0182] Nos exemplos 3, 4 e 5 consoante a invenção, as influências da dosagem de gel e de silanas não apresentam efeitos significativos no tocante ao processo de vulcanização, velocidade da vulcanização e graus de reticulação.

[0183] Os espécimes de teste, necessários para a caracterização da vulcanização, foram obtidos por vulcanização por prensagem das misturas com uma pressão hidráulica de 120 bar a 160° C. Os tempos de aquecimento para os diferentes compostos constam na seguinte tabela:

Tempo da vulcanização							
Composto n°	1	2	3	4	5	6	7
Temperatura [°C]	160	160	160	160	160	160	160
tempo [min.]	21	21	21	21	21	21	21

[0184] As propriedades da vulcanização dos ensaios 3, 4 e 5, de acordo com a invenção, e dos ensaios comparativos 1, 2, 6 e 7 não de acordo com a presente invenção, foram reunidos na seguinte tabela:

Propriedades da vulcanização							
Composto n°	1	2	3	4	5	6	7
Dureza Shore A a 23°C DIN 53505	64,9	62,4	62,3	62,7	62,1	61,1	61,3
Dureza Shore A a 70°C DIN 53505	58,5	58	59	60	59	59	61

Elasticidade ricochete/0°C DIN 53512 [%][%]	9	9	9	9	9	9	9
Elasticidade ricochete /23°C DIN 53512 [%][%]	26	23	23	20	23	24	22
Elasticidade ricochete/70°C DIN 53512 [%][%]	58	61	62	62	63	62	62
Elasticidade/100°C	56	69	69	69	69	70	69
Delta R70-R23	32	38	39	42	40	38	40
Conjunto de	5,6	5,01	6,01	5,23	5,68	5,59	4,53
Conjunto de	14,42	14,41	14,32	14,28	15,23	15,74	14,78
σ 10 DIN 53504 [MPa]	0,6	0,5	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5
σ 25 DIN 53504 [MPa]	1,0	0,9	0,9	1,0	0,9	0,9	0,9
σ 50 DIN 53504 [MPa]	1,5	1,4	1,4	1,5	1,4	1,3	1,4
σ 100 DIN 53504 [MPa]	2,6	2,7	2,8	3	2,8	2,6	2,7
σ 300 DIN 53504 [MPa]	13,8	16,2	16,4	16,2	16,8	15,4	15,0
resistência DIN53504 [MPa]	21,4	20,1	20,4	20,2	20,2	20	19,9
Dilatação DIN53504 [MPa]	413	355	351	368	344	368	378
σ 300 x ϵ_b	5699	5751	6388	5962	5779	5667	5670
Desgaste DIN53516 [mm ³]	117	116	115	113	115	121	116

Conjunto de compressão/23°C [%]	5,6	5,01	6,01	5,23	5,68	5,59	4,53
Conjunto de compressão/70°C [%]	14,42	14,41	14,32	14,28	15,23	15,74	14,78
σ_{10} DIN 53504 [MPa]	0,6	0,5	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5
σ_{25} DIN 53504 [MPa]	1,0	0,9	0,9	1,0	0,9	0,9	0,9
σ_{50} DIN 53504 [MPa]	1,5	1,4	1,4	1,5	1,4	1,3	1,4
σ_{100} DIN 53504 [MPa]	2,6	2,7	2,8	3	2,8	2,6	2,7
σ_{300} DIN 53504 [MPa]	13,8	16,2	16,4	16,2	16,8	15,4	15,0
resistência DIN53504 [MPa]	21,4	20,1	20,4	20,2	20,2	20	19,9
Dilatação DIN53504 [MPa]	413	355	351	368	344	368	378
$\sigma_{300} \times \epsilon_b$	5699	5751	6388	5962	5779	5667	5670
Desgaste DIN53516 [mm ³]	117	116	115	113	115	121	116

Propriedades dinâmicas / Eplexor-1 Test* (Taxa aquecimento: 1K/min)							
Composto n°	1	2	3	4	5	6	7
E' (0°C)/10Hz [MPa]	44,09	46,11	47,15	60,96	43,98	46,99	55,56
E'' (0°C)/10Hz [MPa]	15,86	21,04	21,63	31,36	20,09	20,97	29,14
tan δ (0°C)/10 Hz	0,36	0,456	0,459	0,515	0,457	0,447	0,525
E' (60°C)/10Hz [MPa]	10,57	7,01	7,03	6,73	6,66	7,01	6,28
E'' (60°C)/10Hz [MPa]	1,15	0,66	0,68	0,59	0,62	0,68	0,56
tan δ (60°C)/10 Hz	0,109	0,095	0,096	0,088	0,093	0,098	0,09
tan δ (0°C)-tan δ (60°C)	0,251	0,361	0,363	0,427	0,364	0,349	0,435

[0185] Eplexor 500 N (Gabo-Testanlagen GmbH, Ahlden, Deutschland)

[0186] Os vulcanizados 3, 4 e 5, produzidos de acordo com a invenção, em comparação com os produtos comparativos 1 e 2 apresentam produtos maiores de $\sigma_{300} \times \epsilon_b$ sem perdas nas diferenças das elasticidades de ricochete $\Delta(R70-R23)$, isto é, os vulcanizados, produzidos de acordo com a

invenção, apresentam propriedades mecânicas aprimoradas sem perdas na reação de resistência ao deslizamento a úmido/resistência a rolamento.

[0187] Os aperfeiçoamentos na relação resistência ao deslizamento a úmido/resistência a rolamento são confirmados por medições dinâmicas (Teste Eplexor). Nos vulcanizados 3, 4 e 5 são encontradas maiores diferenças para $\tan \delta$ (0°C) - $\tan \delta$ (60°C) do que nos ensaios comparativos 1 e 2.

[0188] Pela silanização sequencial, de acordo com a invenção, nos vulcanizados é obtido um produto aperfeiçoado com valor de tensão a 300% de alongamento e alongamento de ruptura ($\sigma_{300} \times \epsilon_b$) sem perdas na diferença das elasticidades de ricochete $\Delta(R70-R23)$.

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE MISTURAS DE BORRACHA, abrangendo a mistura dos seguintes componentes:

- a) um ou vários componentes de borracha,
- b) uma ou várias substâncias enchedoras oxídicas, contendo grupos hidroxila,
- c) um ou vários microogéis, contendo grupos hidroxila,
- d) uma ou várias composições de organossilício, contendo enxofre,
- e) eventualmente um ou vários meios de vulcanização,
- f) eventualmente um ou vários aditivos de borracha,

caracterizado pela composição de organossilício, contendo enxofre d), ser adicionada em ao menos duas porções separadas, sendo que a primeira porção abrange ao menos 30% em peso da quantidade total da composição de organossilício, contendo enxofre.

2. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por abranger ao menos dois estágios misturadores.

3. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pela adição da composição de organossilício d) ser feita em ao menos dois estágios misturadores diferentes.

4. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizado por abranger:

- (i) um primeiro estágio misturador, onde são misturados um ou vários componentes de borracha a),

uma ou várias substâncias enchedoras oxídicas, contendo hidroxila b), um ou vários microgéis c), contendo grupos hidroxila, uma ou várias composições de organossilício, contendo enxofre d), eventualmente um ou vários meios de vulcanização e), bem como eventualmente um ou vários aditivos de borracha f), a temperaturas superiores a 60° C, sendo que são adicionados ao menos 30% em peso da quantidade total das composições de organossilício, contendo enxofre d),

(ii) eventual resfriamento da mistura, obtida no primeiro estágio misturador,

(iii) outro estágio misturador, onde ao menos uma outra parcela da quantidade total das composições de organossilício, contendo enxofre, bem como eventualmente um ou vários dos componentes a), b), c) , e) e f), são adicionados, sendo misturados a temperaturas superiores a 60 °C.

5. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por na etapa (iii) o outro estágio misturador ser um segundo estágio misturador.

6. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 4 ou 5, caracterizado por no seqüencial estágio misturador ser adicionada toda a quantidade restante da composição de organossilício, contendo enxofre d).

7. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, caracterizado pelo componente c) ser adicionado em ao menos duas porções separadas.

8. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 2 a 7, caracterizado por uma parcela da quantidade total do componente c) ser adicionada em um primeiro estágio misturador e ao menos uma outra parcela da

quantidade total do componente c) ser adicionada em um outro estágio misturador.

9. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo outro estágio misturador ser o segundo estágio misturador.

10. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 8 ou 9, caracterizado por no outro estágio misturador ser adicionada toda a quantidade restante do componente c).

11. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo outro estágio misturador ser o segundo estágio misturador.

12. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 11, caracterizado pela mistura se verificar nos estágios misturadores mencionados, a temperaturas superiores a 60° C.

13. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pela mistura se verificar nos estágios misturadores mencionados a temperaturas superiores a 100°C.

14. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 13, caracterizado pelas misturas serem resfriadas entre os estágios misturadores.

15. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 14, caracterizado por serem adicionados, em um primeiro estágio misturador, 30 a 80% em peso da composição de organossilício, contendo enxofre d), referido à quantidade total da composição de organossilício, com teor de enxofre.

16. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado por serem adicionados, em um primeiro estágio misturador 40 a 70 % em peso da composição de organossilício,

contendo enxofre d), referido à quantidade total da composição de organossilício, com teor de enxofre.

17. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 16, caracterizado por abranger:

(i) um primeiro estágio misturador, no qual um ou vários componentes de borracha a), uma ou várias das substâncias enchedoras com teor de hidroxila b), um ou vários microgéis, contendo grupos hidroxila c), uma ou várias composições de organossilício, contendo enxofre d), eventualmente um ou vários meios de vulcanização e), bem como eventualmente um ou vários aditivos de borracha f), são misturados a temperaturas superiores a 60°C, sendo que são adicionados ao menos 30% em peso da quantidade total das composições de organossilício, contendo enxofre d),

(ii) eventual resfriamento da mistura, obtida no primeiro estágio misturador,

(iii) outro estágio misturador, onde ao menos uma outra parcela da quantidade total das composições de organossilício, contendo enxofre, bem como eventualmente um ou vários dos componentes a), b), c), e) e f) são adicionados, sendo misturados a temperaturas superiores a 60°C,

(iv) resfriamento da mistura obtida na etapa (iii),

(v) outro estágio misturador, no qual um ou vários aceleradores de vulcanização f), bem como eventualmente um ou vários meios de vulcanização e), são adicionados e misturados.

18. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado por na etapa (iii) o outro estágio misturador ser um segundo estágio misturador; e por na etapa (v) o outro

estágio misturador ser um terceiro estágio misturador, no qual um ou vários aceleradores de vulcanização f), bem como eventualmente um ou vários meios de vulcanização e), são adicionados e misturados a temperaturas inferiores a 60 °C.

19. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 17 ou 18, caracterizado por uma parcela dos componentes c) ser acrescentada no primeiro estágio misturador (i) e a parcela restante dos componentes c) no outro estágio misturador (iii).

20. POCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por serem adicionadas ao menos duas composições de organossilício, contendo enxofre.

21. MISTURAS DE BORRACHA, caracterizadas por serem obtidas segundo o processo conforme definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 20.

22. PROCESSOS PARA A PRODUÇÃO DE VULCANIZADOS, caracterizados por abrangerem a vulcanização das misturas de borracha conforme definida na reivindicação 21.

23. VULCANIZADOS, caracterizados por serem obtidos pela vulcanização das misturas de borracha conforme definida na reivindicação 21.

24. VULCANIZADOS, de acordo com a reivindicação 23, caracterizados por serem na forma de pneus, partes de pneus ou artigos técnicos de borracha.