



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 1007397-3

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 1007397-3

(22) Data do Depósito: 19/01/2010

(43) Data da Publicação Nacional: 16/02/2016

(51) Classificação Internacional: B60C 1/00; C08K 5/548.

(30) Prioridade Unionista: DE 102009005713.7 de 22/01/2009.

(54) Título: MISTURAS DE BORRACHAS, MÉTODO PARA A FABRICAÇÃO DAS MISTURAS DE BORRACHAS E SEU USO

(73) Titular: ARLANXEO DEUTSCHLAND GMBH. Endereço: Alte Heerstrasse 2 41540, Dormagen, ALEMANHA(DE)

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

(87) Publicação PCT: WO 2010/084114 de 29/07/2010

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 19/01/2010, observadas as condições legais

Expedida em: 12/11/2019

Assinado digitalmente por:

Liane Elizabeth Caldeira Lage

Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para: **“MISTURAS DE BORRACHAS, MÉTODO PARA A FABRICAÇÃO DAS MISTURAS DE BORRACHAS E SEU USO”**.

A invenção se refere a misturas de borrachas contendo silanos com borrachas diênicas eventualmente funcionalizadas e microgéis, um método para a sua fabricação e seu uso para a fabricação de bandas de rodagem de pneus para veículos com alta resistência à abrasão, com resistência à derrapagem em molhado e com baixa resistência à rolagem.

No caso de bandas de rodagem de pneus são objetivadas, como características importantes, uma boa aderência em superfície seca e molhada bem como uma alta resistência à abrasão. Nesse caso, é muito difícil melhorar a resistência à derrapagem de um pneu sem ao mesmo tempo piorar a resistência à rolagem e a resistência à abrasão. Uma baixa resistência à rolagem é importante para um baixo consumo de combustível e uma elevada resistência à abrasão é o fator decisivo para uma elevada vida útil do pneu.

Resistência à derrapagem em molhado e resistência à rolagem de uma banda de rodagem de pneu dependem, em grande parte, das características dinâmicas e mecânicas das borrachas empregadas na fabricação da mistura. Para a diminuição da resistência à rolagem são empregadas, para a banda de rodagem do pneu, borrachas com uma elevada elasticidade de rebote a altas temperaturas (60°C a 100°C). Por outro lado, para a melhoria da resistência à derrapagem em molhado são vantajosas borrachas com um elevado fator de amortecimento a baixas temperaturas (0 a 23°C), ou seja, com baixa elasticidade de rebote na faixa de 0°C a 23°C. Para atender a este complexo perfil de necessidades, são empregadas misturas de diferentes borrachas na banda de rodagem. Usualmente são utilizadas misturas de uma ou mais borrachas com uma temperatura de transição vítrea relativamente alta, como borracha de estireno butadieno, e uma ou mais borrachas com temperatura de transição vítrea relativamente baixa, como polibutadieno com um alto teor de 1,4-cis, ou seja, uma borracha de estireno butadieno com baixo teor de estireno e diminuto teor de vinil, ou um polibutadieno com teor médio de 1,4-cis e baixo teor de vinil, fabricado em solução.

Borrachas de solução polimerizadas anionicamente contendo ligações duplas, como polibutadieno de solução e borrachas de estireno butadieno de solução, possuem vantagens na fabricação de bandas de rodagem de pneus de baixa resistência à rolagem em relação a borrachas de emulsão correspondentes. As vantagens estão, dentre outras, na dirigibilidade do teor de vinil e das correspondentes temperatura de transição vítrea e ramificação molecular. Disto resultam, na utilização prática, vantagens especiais na relação entre a resistência à derrapagem em molhado e resistência à rolagem do pneu. A US-PS 5 227 425 descreve, assim, a fabricação de bandas de rodagem de pneus a partir de uma SBR de solução e dióxido de silício (sílica). Para a melhoria adicional das características,

foram desenvolvidos vários métodos para a modificação de grupos terminais, como descritos, por exemplo, em EP-A 334 042 com dimetilaminopropilacrilamida ou em EP-A 447 066 com silil éteres. Por conta do elevado peso molecular das borrachas, a parcela de peso dos grupos terminais, entretanto, é pequena e estes podem, por isso, influenciar apenas pouco na interação entre material de enchimento e molécula de borracha. De EP-A 1 000 971 são conhecidos copolímeros de vinis aromáticos e dienos, funcionalizados mais elevadamente, contendo grupos carboxila, com um teor de dienos 1,2 ligados (teor de vinil) de até 60%. Copolímeros de dieno e monômeros vinilaromáticos funcionalizados são descritos em US 2005/0 256 284 A1. A desvantagem destes copolímeros está na complexa síntese dos monômeros vinilaromáticos funcionalizados e na elevada limitação na escolha dos grupos funcionais, uma vez que só podem ser empregados os grupos funcionais que, durante a polimerização aniônica, não se envolvem em uma reação com o iniciador. Especialmente tais grupos funcionais que apresentam átomos de hidrogênio capazes de formar ligações de pontes de hidrogênio e que, assim, são capazes de conduzir na mistura de borracha interações especialmente vantajosas com o material de enchimento, não podem ser inseridos no polímero nem por polimerização aniônica nem por polimerização de Ziegler/Natta.

Foram descritas na literatura diversas medidas para a redução da resistência à rolagem de pneus, dentre outras também a utilização de géis de policloropreno (EP-A 405 216) e géis de polibutadieno (DE-A 42 20 563) em bandas de rodagem de pneus de borrachas contendo ligações duplas de C=C. Desvantagens da utilização de gel de policloropreno resultam do elevado preço da borracha, da elevada densidade do policloropreno e das desvantagens ecológicas previsíveis no processo de reciclagem de pneus velhos por conta do componente que contém cloro. Géis de polibutadieno de acordo com DE-A 42 20 563 não apresentam estas desvantagens, entretanto o amortecimento dinâmico aqui é reduzido tanto em baixas temperaturas (-20 a +20°C) quanto também em temperaturas mais elevadas (40-80°C), o que, na prática, ao lado de vantagens para a resistência à rolagem levam a desvantagens no comportamento de derrapagem em molhado. Géis de borracha reticulados com enxofre de acordo com GB-OS 1 078 400 não apresentam nenhum efeito fortalecedor e não são, por isso, apropriados para a presente utilização.

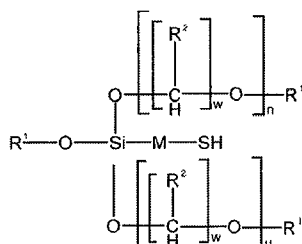
Em contraste ao descrito acima, as misturas de borrachas funcionalizadas contendo microgel (contendo gel de borracha de estireno/butadieno) descritas em DE 102008052116.7 já dispõem de um perfil de características melhor, o qual, entretanto, pode ainda ser otimizado adicionalmente.

A tarefa, portanto, é a de prover misturas de borracha que não possuem as desvantagens do estado da técnica e que dispõem de um perfil de características

melhorado.

As misturas de borrachas, de acordo com a invenção, contendo (A) pelo menos uma borracha diênica eventualmente funcionalizada com uma cadeia polimérica de unidades de repetição à base de pelo menos um dieno e, opcionalmente, um ou mais monômeros vinilaromáticos e (B) eventualmente um gel de borracha de estireno/butadieno com índice de intumescimento em tolueno de 1 a 25 e um tamanho de partícula de 5 a 1000 nm bem como (C) pelo menos um silano especial e (D) eventualmente borrachas, materiais de enchimento e aditivos de borracha adicionais, possuem um elevado amortecimento dinâmico em baixa temperatura e um baixo amortecimento dinâmico em temperatura mais elevada, de modo que resultam vantagens tanto com relação à resistência à rolagem quanto com relação ao comportamento de derrapagem em molhado bem como com relação à abrasão.

Objeto da invenção são, portanto, misturas de borrachas contendo (A) pelo menos uma borracha diênica eventualmente funcionalizada com uma cadeia polimérica de unidades de repetição à base de pelo menos um dieno e, opcionalmente, um ou mais monômeros vinilaromáticos e (B) eventualmente um gel de borracha de estireno/butadieno com índice de intumescimento em tolueno de 1 a 25 e um tamanho de partícula de 5 a 1000 nm bem como (C) um silano da fórmula (I)



com R¹ = hidrogênio ou um resto de hidrocarboneto com 1 a 20 átomos de C, o qual pode ser linear, ramificado, alifático, cicloalifático e aromático e eventualmente conter heteroátomos adicionais como, por exemplo, oxigênio, nitrogênio e/ou enxofre,

R² = hidrogênio ou metil,

e M um espaçador, o qual representa um resto de hidrocarboneto com 1 a 20 átomos de carbono e que pode ser linear, ramificado, alifático, cicloalifático e aromático e eventualmente conter heteroátomos adicionais como, por exemplo, oxigênio, nitrogênio e/ou enxofre e

n = 0 a 25,

u = 0 a 25,

w = 1 a 40, preferencialmente 2-20, especialmente preferencial 2,

e R¹, R² e/ou w podendo ser iguais ou diferentes no interior do silano,

e (D) eventualmente borrachas, materiais de enchimento e aditivos de borracha

adicionais.

Na borracha diênica eventualmente funcionalizada (A) os dienos são, preferencialmente, 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetilbutadieno, 1-fenil-1,3-butadieno e/ou 1,3-hexadieno. Especialmente preferencial é o emprego de 1,3-butadieno e/ou isopreno.

Monômeros vinilaromáticos, no contexto da invenção, são, preferencialmente, estireno, o-, m- e/ou p-metilestireno, p-terc-butilestireno, α -metilestireno, vinilnaftalina, divinilbenzeno, trivinilbenzeno e/ou divinilnaftalina. Especialmente preferencial é o emprego de estireno.

Em uma modalidade preferencial da invenção, as borrachas diênicas eventualmente funcionalizadas (A) apresentam um teor de monômeros vinilaromáticos polimerizados de 0 a 60 % em peso, preferencialmente de 15 a 45 % em peso e um teor de dienos de 40 a 100 % em peso, preferencialmente de 55 a 85 % em peso, em que o teor de dienos 1,2 ligados (teor de vinil) é de 0,5 a 95 % em peso, preferencialmente de 10 a 85 % em peso e que a soma dos monômeros vinilaromáticos polimerizados e dos dienos é de 100%.

As borrachas diênicas funcionalizadas (A) se compõem, de modo especialmente preferencial, de 40-100 % em peso de 1,3-butadieno e de 0-60 % em peso de estireno, em que a parcela de grupos funcionais ligados e/ou de seus sais é de 0,02 a 5 % em peso, relativa a 100 % em peso de borracha diênica.

Grupos funcionais e/ou seus sais na borracha diênica funcionalizada são, por exemplo, grupos carboxila, hidróxi, amina, de éster de ácido carboxílico, de amida de ácido carboxílico ou de ácido sulfônico. Preferenciais são os grupos carboxila ou hidróxi. Como sais são preferenciais carboxilatos alcalinos, alcalino terrosos, de zinco e de amônio bem como sulfonatos alcalinos, alcalino terrosos, de zinco ou de amônio.

Em uma modalidade especialmente preferencial da invenção, (A) é uma borracha diênica funcionalizada de unidades de repetição à base de 1,3-butadieno e estireno, a qual é funcionalizada com grupos hidróxi e/ou carboxila.

As borrachas diênicas (A) são, aqui, fabricadas preferencialmente por polimerização de dienos e eventualmente monômeros vinilaromáticos em solução de acordo com métodos conhecidos do estado da técnica. As borrachas diênicas funcionalizadas (A) são fabricadas a partir das borrachas não funcionalizadas acima descritas por introdução posterior de grupos funcionais como, por exemplo, descrito em DE 102008023885.6.

Como géis de borracha de estireno/butadieno (B) são compreendidos microgéis fabricados por reticulação de

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

XSBR - copolímeros de estireno/butadieno e polímeros de enxerto com monômeros polares insaturados adicionais como ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida, metacrilamida, N-metoximetilmetacrilamida, N-acetoximetilmetacrilamida, acrilonitrila, dimetilacrilamida, hidroxietilacrilato, hidroxipropilacrilato, hidroxietilmetacrilato, 5 hidroxipropilmetacrilato, hidroxibutilmetacrilato, etilenoglicoldimetacrilato, butanodiolmetacrilato, trimetilolpropanotrimetacrilato, pentaeritritoltetrametacrilato com teores de estireno de 0 a 99 % em peso e teores de monômeros polares polimerizados de 1 a 25 % em peso.

Nos géis de borracha de estireno/butadieno (B) são especialmente preferenciais, 10 como monômeros polares insaturados, os copolímeros de XSBR de estireno/butadieno e polímeros de enxerto contendo hidroxietilmetacrilato, hidroxipropilmetacrilato, hidroxibutilmetacrilato, etilenoglicoldimetacrilato, trimetilolpropanotrimetacrilato e/ou pentaeritritoltetrametacrilato.

O termo copolímero compreende também os polímeros que se compõem de 2 ou 15 mais monômeros.

Neste caso, também são compreendidos tais microgéis obtidos por copolimerização dos monômeros butadieno, estireno, trimetilolpropanotrimetacrilato e hidroxietilmetacrilato em emulsão.

Além disso, são compreendidos os microgéis descritos em EP-A 1935926.

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

25 $Q_i = \text{peso úmido do gel} / \text{peso seco do gel}$

Para a determinação do índice de intumescimento se deixam intumescer, por exemplo, 250 mg de gel de SBR em 25 ml de tolueno por 24 horas, sob agitação. O gel é centrifugado e pesado e, posteriormente, secado a 70°C até a estabilização de peso e novamente pesado.

30 Em uma modalidade preferencial, no caso dos géis de borracha de estireno/butadieno (B), se trata de copolímeros de XSBR de estireno/butadieno com um teor de grupos hidróxi de 20 a 50 mg de KOH/g. O teor de grupos hidróxi dos géis de borracha de estireno/butadieno (B) é, desse modo, determinado por transformação com anidrido acético e titulação do aqui liberado ácido acético com KOH, de acordo com a norma DIN 35 53240, como número de hidroxilas com a dimensão mg KOH/g de polímero.

A fabricação das matérias-primas de borracha de estireno/butadieno é de conhecimento do especialista e ocorre, preferencialmente, por polimerização em emulsão.

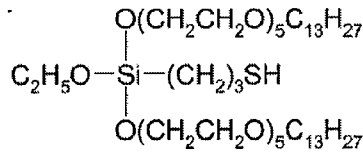
Neste contexto, é feita referência, por exemplo, a I. Franta, *Elastomers and Rubber Compounding Materials*, Elsevier, Amsterdam 1989, páginas 88 a 92.

5 A reticulação das matérias-primas de borracha para géis de borracha de estireno/butadieno (B) ocorre no estado de látex e pode, por um lado, ocorrer durante a polimerização por copolimerização com monômeros multifuncionais, continuação da polimerização até altas taxas de conversão ou pelo método de adição de monômeros por polimerização a altas taxas internas de conversão ou em seqüência à polimerização por pós-reticulação ou também ser executada através da combinação de ambos os processos. Também é possível a fabricação por polimerização na presença de reguladores como, por
10 exemplo, tióis.

Na reticulação da borracha de estireno/butadieno por copolimerização com compostos multifuncionais de ação reticuladora, são empregados, preferencialmente, comonômeros multifuncionais com pelo menos duas, preferencialmente 2 a 4 ligações duplas C=C copolimerizáveis, como diisopropenilbenzeno, divinilbenzeno, divinilsulfona, dialilftalato, triailcianurato, triailisocianurato, 1,2- polibutadieno, N,N'-m-fenilmaleinimida
15 e/ou triailtrimelitato. Além disso, podem ser considerados, por exemplo: os acrilatos e metacrilatos de alcoóis polivalentes C₂-C₁₀, preferencialmente bivalentes a tetravalentes, como etilenoglicol, 1,2-propanodiol, butanodiol, hexanodiol, polietilenoglicol com 2 a 20, preferencialmente com 2 a 8 unidades de oxietileno, neopentilglicol, bisfenol A, glicerina,
20 trimetilopropano, pentaeritritol, sorbitol e poliésteres insaturados de dióis e polióis alifáticos bem como ácido maléico, ácido fumárico e/ou ácido itacônico. Os compostos multifuncionais são empregados, preferencialmente, em quantidades de 0,5 a 15 % em peso, especialmente preferencial de 1 – 10 % em peso, relativas à mistura monomérica total.

A reticulação das borrachas de estireno/butadieno para géis de borracha de SBR
25 também pode ocorrer na forma de látex por pós-reticulação com produtos químicos de ação reticuladora. Produtos químicos de ação reticuladora adequados são, por exemplo, peróxidos orgânicos, por exemplo, dicumilperóxido, t-butilcumilperóxido, bis-(t-butilperoxiisopropil)benzeno, di-t-butilperóxido, dibenzoilperóxido, peróxido de bis-(2,4-diclorobenzoíla), t-butilperbenzoato, bem como azo-compostos orgânicos, como
30 azobisisobutironitrila e azobisciclohexanonitrilo, bem como compostos dimercapto e polimercapto como dimercaptoetano, 1,6-dimercaptohexano, 1,3,5-trimercaptotriazina e borrachas polissulfídicas com terminações mercapto como produtos de conversão com terminações mercapto de bis-cloroetilformal com polissulfeto de sódio. A temperatura ideal para a execução da pós-reticulação é, naturalmente, dependente da reatividade do
35 reticulador e pode ser executada a temperaturas desde a temperatura ambiente até aproximadamente 170°C e eventualmente sob pressão elevada. Para tanto, ver Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, 4ª edição, volume 14/2, página 848.

Especialmente preferencial é o emprego como silano (C) do composto da fórmula (II):



5

isolado ou eventualmente em mistura com os silanos anteriormente mencionados ou usuais de mercado.

No emprego do silano da fórmula (II) é preferencial a combinação com uma borracha diênica funcionalizada (A), na presença de um gel de borracha (B) na presença do componente (D).

O silano (C) é empregado, preferencialmente, em quantidades totais de 0,2 phr a 15 phr, relativas a 100 partes em peso do total de borrachas. Nos casos nos quais o silano da fórmula (I) é empregado com outros silanos usuais de mercado, o silano da fórmula (I) está representado, preferencialmente, em pelo menos 50% na mistura de silanos.

15

Os silanos da fórmula (I) são fabricáveis de acordo com métodos conhecidos do estado da técnica como descrito, por exemplo, em WO2007/068555 ou EP-A-1285926.

No caso do silano da fórmula (II) se trata de um produto usual de mercado, o qual é obtível, por exemplo, da empresa Evonik Industries AG/ Evonik Degussa GmbH (ver também <http://www.degussa-fp.de/fp/de/gesch/gummsilane/default.htm?Product=366>).

20

Especialmente preferenciais, aqui, são as seguintes combinações de

a) pelo menos uma borracha não funcionalizada de estireno butadieno com pelo menos um microgel e pelo menos um silano da fórmula (II) (ver exemplo 2* de acordo com a invenção),

25

b) pelo menos uma borracha funcionalizada de estireno butadieno com pelo menos um silano da fórmula (II) (ver exemplo 3* de acordo com a invenção) ou

c) pelo menos uma borracha funcionalizada de estireno butadieno com pelo menos um microgel e pelo menos um silano da fórmula (II) (ver exemplo 4* de acordo com a invenção).

30

As misturas de borrachas de acordo com a invenção podem, além das mencionadas borrachas diênicas eventualmente funcionalizadas (A) e do gel de borracha de estireno/butadieno (B), conter, como componente (D), ainda outras borrachas como borracha natural ou também outras borrachas sintéticas. Caso presentes, sua quantidade estará usualmente na faixa de 0,5 a 85, preferencialmente de 10 a 75 phr, relativa à quantidade total de borracha na mistura de borrachas. A quantidade de borrachas adicionalmente adicionadas se orienta, novamente, à respectiva finalidade das misturas de borrachas de acordo com a invenção.

35

Borrachas adicionais são, por exemplo, borracha natural bem como borracha sintética.

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

- 5 BR - polibutadieno
 ABR - copolímeros de butadieno/alquil éster C₁-C₄ de ácido acrílico
 IR - poliisopreno
 E-SBR - copolímeros de estireno butadieno com teores de estireno de 1-60, preferencialmente de 20-50 % em peso, fabricados por polimerização em emulsão
- 10 IIR - copolímeros de isobutileno isopreno
 NBR - copolímeros de butadieno acrilonitrila com teores de acrilonitrila de 5-60, preferencialmente de 10-40 % em peso
 HNBR - Borracha de NBR parcialmente hidrogenada ou totalmente hidrogenada

- 15 EPDM - terpolímeros de etileno propileno dieno;
 bem como misturas destas borrachas. Para a fabricação de pneus para veículos são de interesse, especialmente, borracha natural, E-SBR bem como SBR de solução, borracha de polibutadieno com alto teor de cis (>90%), a qual foi fabricada com catalisadores à base de Ni, Co, Ti ou Nd, bem como borracha de polibutadieno com um teor de vinil de até 80%, bem como suas misturas.
- 20

Como materiais de enchimento para as misturas de borrachas de acordo com a invenção deverão ser considerados todos os materiais de enchimento conhecidos utilizados na indústria de borracha. Estes compreendem tanto materiais de enchimento ativos quando inativos.

- 25 A ser mencionados são, por exemplo:

- sílicas altamente dispersas, fabricadas, por exemplo, por precipitação de silicatos com ácidos ou hidrólise a chama de halogenetos de silício com superfícies específicas de 5-1000, preferencialmente de 20-400 m²/g (superfície BET) e com tamanhos de partículas primárias de 10-400 nm. As sílicas podem estar presentes, eventualmente, também como
- 30 óxidos mistos com outros óxidos metálicos como óxidos de Al, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr, Ti;
- silicatos sintéticos como silicato de alumínio, silicatos alcalino terrosos como silicato de magnésio ou silicato de cálcio, com superfícies BET de 20-400 m²/g e diâmetro de partículas primárias de 10-400 nm;
- silicatos naturais, como caulim e outras sílicas de ocorrência natural;
- 35 - fibras de vidro e produtos de fibra de vidro (esteiras e fios) ou microesferas de vidro;
- óxidos metálicos como óxido de zinco, óxido de cálcio, óxido de magnésio, óxido

de alumínio;

- carbonatos metálicos, como carbonato de magnésio, carbonato de cálcio, carbonato de zinco;

- hidróxidos metálicos, como hidróxido de alumínio, hidróxido de magnésio;

5 - sulfatos metálicos, como sulfato de cálcio, sulfato de bário;

- negros de fumo: os negros de fumo a serem aqui utilizados são negros de fumo fabricados pelo processo de lamparina (chama), canal, fornalha, gás, térmico, acetileno ou arco elétrico e possuem superfícies BET de 9 – 200 m²/g, por exemplo, negros de fumo SAF, ISAF-LS, ISAF-HM, ISAF-LM, ISAF.HS, CF, SCF, HAF-LS, HAF, HAF-S, FF-HS, SPF, 10 XCF-, FEF-LS, FEF-, FEF-HS-, GPF-HS, GPF, APF, SRF-LS, SRF-LM, SRF-HS, SRF-HM e MT e negros de fumo de acordo com a norma ASTM como negros de fumo N110, 219, N220, N231, N234, N242, N294, N326, N327, N330, N332, N339, N347, N351, N356, N358, N375, N472, N539, N550, N568, N650, N 660, N 754, N 762, N 765, N 774, N 787 e N990.

- géis de borracha, especialmente os à base de polibutadieno e/ou policloropreno 15 com tamanhos de partícula de 5 a 1000 nm.

Preferencial é o emprego, como materiais de enchimento, de sílicas altamente dispersas e/ou negros de fumo.

Os materiais de enchimento citados podem ser empregados isoladamente ou em mistura. Em uma modalidade especialmente preferencial, as misturas de borrachas contêm, 20 como materiais de enchimento, uma mistura de materiais de enchimento claros, como sílicas altamente dispersas, e negros de fumo, em que a relação de mistura entre materiais de enchimento claros e negros de fumo é de 0,01:1 até 50:1, preferencialmente de 0,05:1 até 20:1.

Os materiais de enchimento são aqui empregados em quantidades na faixa de 10 a 25 500 partes em peso, relativas a 100 partes em peso de borracha. Preferencial é o emprego de 20 a 200 partes em peso.

Em uma modalidade adicional da invenção, as misturas de borrachas contêm ainda aditivos de borracha, os quais, por exemplo, melhoram as características de processamento das misturas de borrachas, servem à reticulação das misturas de borrachas, melhoram as 30 características físicas dos vulcanizados fabricados a partir das misturas de borrachas de acordo com a invenção, de acordo com o propósito específico de utilização dos mesmos, melhoram a interação entre borracha e material de enchimento ou servem à amarração da borracha ao material de enchimento.

Aditivos de borracha são, por exemplo, reagentes de reticulação como, por 35 exemplo, enxofre ou compostos fornecedores de enxofre, bem como aceleradores de reação, antioxidantes, estabilizadores térmicos, agentes de proteção contra luz, antiozonantes, agentes de transformação, plastificantes, agentes taquificantes, propelentes,

corantes, pigmentos, ceras, cargas, ácidos orgânicos, silanos, retardadores, óxidos metálicos, óleos extensores como, por exemplo, óleos DAE (extrato destilado aromático), óleos TDAE (extrato destilado aromático tratado), óleos MES (solventes de extração suave), óleos RAE (extrato aromático residual), óleos TRAE (extrato aromático residual tratado),
5 óleos naftênicos e óleos naftênicos pesados, bem como ativadores.

A quantidade total de aditivos de borracha está na faixa de 1 a 300 partes em peso, relativa a 100 partes em peso de borracha total. Preferencial é o emprego de 5 a 150 partes em peso de aditivos de borracha.

Um objeto adicional da invenção é um método para a fabricação de misturas de
10 borrachas de acordo com a invenção, pelo qual são misturados pelo menos uma borracha diênica eventualmente funcionalizada com eventualmente pelo menos um gel de borracha de estireno/butadieno, um silano da fórmula (I) e eventualmente borrachas, materiais de enchimento e aditivos de borracha adicionais nas quantidades anteriormente mencionadas a temperatura de 20 a 220°C.

15 A fabricação da mistura pode ocorrer em um método de uma só etapa ou em um método de múltiplas etapas, em que são preferidas 2 a 3 etapas de mistura. A adição de enxofre e aceleradores ocorre, preferencialmente, na última etapa de mistura, por exemplo, sobre um cilindro, em que são preferenciais temperaturas na faixa de 30 a 90°C.

20 Unidades apropriadas para a fabricação da mistura são, por exemplo, cilindros, amassadores, misturadores internos ou extrusoras misturadoras.

Um objeto adicional da invenção é, além disso, a utilização das misturas de borrachas de acordo com a invenção para a fabricação de vulcanizados de borracha, principalmente para a fabricação de pneus, especialmente bandas de rodagem de pneus.

25 As misturas de borrachas de acordo com a invenção se apropriam também para a fabricação de corpos moldados, por exemplo, para a fabricação de revestimentos de cabos, mangueiras, correias motrizes, correias transportadoras, revestimentos de cilindros, solas de sapatos, anéis de vedação e elementos de amortecimento.

Os exemplos a seguir servem para a explanação da invenção, sem que tenham efeito limitante.

30 EXEMPLOS

Fabricação de um gel de borracha de estireno/butadieno

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

A fabricação do gel ocorreu por meio de copolimerização por 7 horas a 30°C da mistura monomérica a seguir na presença de 300 partes (relativas à quantidade de partes

monoméricas indicadas) de água, 4,5 partes de ácido resínico, 0,1 partes de para-metilhidroperóxido, 0,07 partes de etilenodiaminotetraacetato de sódio, 0,05 partes de sulfato de ferro heptahidratado e 0,15 partes de formaldeídosulfoxilato de sódio como iniciador.

Monômeros	Quantidades parciais [partes em peso]
Butadieno	44,5
Estireno	46,5
Trimetilolpropanotrimetacrilato	1,5
Hidróxietilmetacrilato	7,5

5 Na seqüência, a mistura foi aquecida, os monômeros restantes removidos por destilação com vapor de água em pressão reduzida e uma temperatura de 70°C. Depois, foram adicionadas 2 partes (relativas a 100 partes de produto) do antioxidante 2,2-metileno-bis-(4-metil-6-terc-butilfenol) (Nº CAS: 119-47-1).

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

Para a mistura de borracha foi empregada, como borracha diênica funcionalizada, uma borracha de estireno butadieno (SBR) com a seguinte composição:

15 Teor de vinil: 46 % em peso, relativos à borracha livre de óleo,
 Teor de estireno: 24,5 % em peso, relativos à borracha livre de óleo,
 Viscosidade de Mooney: 52 ME, determinada como ML1+4 (100°C) de acordo com a norma DIN 53 523,
 Teor de óleo (óleo TDAE): 29,1 % em peso, relativos à borracha esticada com óleo,
 Funcionalidade de COOH: 35 meq./kg.

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

25 Teor de vinil: 46 % em peso, relativos à borracha livre de óleo,
 Teor de estireno: 24 % em peso, relativos à borracha livre de óleo,
 Viscosidade de Mooney: 50 ME, determinada como ML1+4 (100°C) de acordo com a norma DIN 53 523,
 Teor de óleo (óleo TDAE): 27,5 % em peso, relativos à borracha esticada com óleo.

30 As composições das misturas de borrachas estão resumidas na Tabela 1, a seguir:
Tabela 1: composição das misturas de borrachas não vulcanizadas (os exemplos de acordo com a invenção são os exemplos marcados com “*”, ou seja, os exemplos 2*, 3* e 4*)

Matérias-primas em phr	Exemplo 1 Comparação	Exemplo 2* De acordo com a invenção	Exemplo 3* De acordo com a invenção	Exemplo 4* De acordo com a invenção
BUNA VSL 5025-2 (não funcionalizada)	96,3	96,3	0	0
SBR (funcionalizada)	0	0	97,6	97,6
Polibutadieno de alto cis (BUNA CB 24, Lanxess Deutschland GmbH)	30	30	30	30
Gel de borracha de estireno butadieno	0	15	0	15
Sílica (ULTRASIL 7000 GR, Evonik)	90	90	90	90
Negro de fumo (VULCAN J/N375, Cabot)	7	7	7	7
Óleo TDAE (VIVATEC 500, Hansen und Rosenthal)	10	10	8,7	8,7
Sabão de zinco (AKTIPLAST GT, RheinChemie Rheinau GmbH)	3,5	3,5	3,5	3,5
Ácido esteárico (EDENOR C 18 98-100, Cognis Deutschland GmbH)	1	1	1	1
Antioxidante (VULKANOX ® 4020/LG, Lanxess)	2	2	2	2
Antioxidante (VULKANOX ® HS/LG, Lanxess)	2	2	2	2
Óxido de zinco (ZINKWEISS ROTSIEGEL, Grillo Zinkoxid GmbH)	2	2	2	2
Silano de acordo com a fórmula (II) (VP SI 363, Evonik)	10,1	10,1	10,1	10,1
Cera de proteção contra luz (ANTILUX ®654, RheinChee Rheinau GmbH)	2	2	2	2
Sulfonamida (VULKALENT E/C, Lanxess)	0,2	0,2	0,2	0,2
Enxofre (MAHLSCHWEFEL 90/95 CHANCEL®, Solvay Barium Strontium)	2,2	2,2	2,2	2,2

Benzotiazol-sulfenamida (VULKACIT NZ/EGC, Lanxess)	1,6	1,6	1,6	1,6
Thiuram (RHENOGRAN TBZTD- 70, RheinChemie Rheinau GmbH)	0,29	0,29	0,29	0,29

5 As misturas acima mencionadas (sem enxofre, benzotiazol-sulfenamida, Thiuram e sulfenamida) foram misturadas em uma primeira etapa de mistura em um amassador de 1,5 litros durante um total de 6 minutos, em que a temperatura subiu de 70 a 150°C em 3 minutos e a mistura foi mantida a 150°C por 3 minutos. A quantidade total do silano também foi adicionada na 1ª etapa de mistura.

10 Depois disso, as misturas foram retiradas e resfriadas durante 24 horas à temperatura ambiente e novamente aquecidas a 150°C por 3 minutos em uma 2ª etapa de mistura. Então, houve resfriamento e os componentes de mistura enxofre, benzotiazol-sulfenamida, Thiuram e sulfenamida foram, na seqüência, adicionados a 40-60°C sobre um cilindro.

Nas misturas de borrachas não vulcanizadas foram determinados os valores resumidos na Tabela 2.

15 Tabela 2: características das misturas de borrachas não vulcanizadas produzidas na Tabela 1 (os exemplos de acordo com a invenção são os exemplos marcados com “*”, ou seja, os exemplos 2*, 3* e 4*)

	Ex. 1	Ex. 2*	Ex. 3*	Ex. 4*
ML 1+1 (100°C) [ME]	61,3	67,5	69,3	80,0
ML 1+1 (100°C) [ME]	55,6	61,2	63,2	73,1
Relaxamento de Mooney / 10 seg [%]	21,0	22,0	22,7	25,3
Relaxamento de Mooney / 30 seg [%]	14,6	15,5	16,3	18,8

O comportamento de vulcanização das misturas foi examinado no reômetro a 160°C de acordo com a norma DIN 53 529 com ajuda do reômetro Monsanto MDR 2000E. Desse modo, foram determinados dados característicos como F_a , F_{max} , $F_{max}-F_a$, t_{10} , t_{50} , t_{90} e t_{95} .

20 De acordo com a norma DIN 53 529, Parte 3, significam:

F_a : indicação do curômetro no mínimo da curva isotérmica de reticulação;

F_{max} : máximo da indicação do curômetro;

$F_{max}-F_a$: diferença entre as indicações do curômetro de máximo e de mínimo;

t_{10} : tempo após o qual 10% da conversão são atingidos;

5 t_{50} : tempo após o qual 50% da conversão são atingidos;

t_{90} : tempo após o qual 90% da conversão são atingidos; e

t_{95} : tempo após o qual 95% da conversão são atingidos.

Tabela 3: comportamento de vulcanização das misturas de

borrachas não vulcanizadas produzidas na Tabela 1 (os exemplos de acordo com a

10 invenção são os exemplos marcados com “*”, ou seja, os exemplos 2*, 3* e 4*)

	Ex. 1	Ex. 2*	Ex. 3*	Ex. 4*
F_a [dNm]	2,14	2,62	1,93	2,70
F_{max} [dNm]	17,77	15,76	13,50	14,41
$F_{max} - F_a$ [dNm]	15,63	13,14	11,57	11,71
t_{10} [seg]	240,8	259,0	295,0	274,3
t_{50} [seg]	404,2	458,7	476,6	469,5
t_{90} [seg]	721,0	800,8	855,2	814,7
t_{95} [seg]	904,7	1005	1066	994,3
$t_{90}-t_{10}$ [seg]	480,2	541,8	560,2	540,4

As misturas acima mencionadas foram vulcanizadas durante 20 minutos a 160°C na prensa. Nos vulcanizados foram determinados os valores resumidos na Tabela 4.

Tabela 4: características de vulcanização das misturas de borrachas produzidas na Tabela 1 (os exemplos de acordo com a invenção são os exemplos marcados com “*”, ou

15 seja, os exemplos 2*, 3* e 4*).

	Ex. 1	Ex. 2*	Ex. 3*	Ex. 4*
Dureza Shore A a 23°C (DIN 53505)	59,1	59,7	58,7	61,6
Dureza Shore A a 70°C (DIN 53505)	57,9	57,3	56,5	59,0
Elasticidade de rebote a 23°C [%] (DIN 53512)	40,5	33,0	40,0	34,5
Elasticidade de rebote a 60°C [%] (DIN 53512)	62,5	63,0	65,0	64,5

σ_{10} (DIN 53504) [MPa]	0,4	0,4	0,4	0,4
σ_{25} (DIN 53504) [MPa]	0,7	0,8	0,7	0,7
σ_{50} (DIN 53504) [MPa]	1,1	1,2	1,1	1,2
σ_{100} (DIN 53504) [MPa]	1,9	2,2	2,2	2,4
σ_{300} (DIN 53504) [MPa]	10,0	11,0	13,1	14,7
$\sigma_{300} / \sigma_{25}$	14,3	13,8	18,7	21,0
Resistência à tração (DIN 53504) [MPa]	19,2	19,7	20,6	18,0
Alongamento de ruptura (DIN 53504) [%]	486	480	419	348
Abrasão (DIN 53516) [mm ³]	86	84	77	70
E' (0°C) / 10 Hz [MPa]	20,2	25,3	14,6	23,3
E''(0°C) / 10 Hz [MPa]	6,8	13,3	7,0	13,5
E' (60°C) / 10 Hz [MPa]	7,6	5,1	4,9	4,8
E'' (60°C) / 10 Hz [MPa]	0,7	0,5	0,5	0,4
tan δ a 0°C (amortecimento dinâmico a 10 Hz)	0,337	0,528	0,478	0,577
tan δ a 60°C (amortecimento dinâmico a 10 Hz)	0,096	0,088	0,093	0,088
ΔG^* (G^* (0,5% de alongamento) - G^* (15% de alongamento)) [Mpa] (MTS a 1Hz, 60°C)	0,90	0,53	0,49	0,42

5 Para aplicações de pneus é necessária uma baixa resistência à rolagem, a qual, então, é dada quando no vulcanizado é medido um valor alto para a elasticidade de rebote a 60°C, um valor baixo de tan δ no amortecimento dinâmico a alta temperatura (60°C) e um baixo ΔG^* . Como pode ser inferido da Tabela 4, os vulcanizados dos exemplos de acordo com a invenção se caracterizam por altas elasticidades de rebote a 60°C, baixos valores de tan δ no amortecimento dinâmico a 60°C e baixos valores de ΔG^* .

10 Para aplicações de pneus é necessária, além disso, uma elevada resistência à derrapagem em molhado, a qual, então, é dada quando o vulcanizado apresenta um alto valor de tan δ no amortecimento dinâmico a baixa temperatura (0°C). Como pode ser inferido da Tabela 4, os vulcanizados dos exemplos de acordo com a invenção se caracterizam por altos valores de tan δ no amortecimento dinâmico a 0°C.

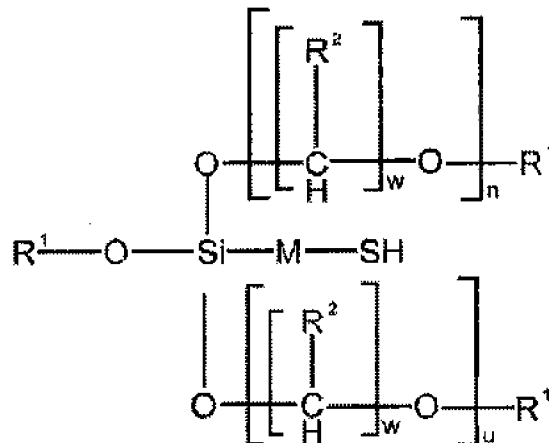
Além disso, é necessária uma elevada resistência à abrasão em aplicações de pneus. Como pode ser inferido da Tabela 4, os vulcanizados dos exemplos de acordo com a invenção se caracterizam por valores reduzidos de abrasão conforme a norma DIN.

REIVINDICAÇÕES

1. MISTURAS DE BORRACHAS, caracterizadas por compreenderem (A) pelo menos uma borracha diênica funcionalizada, em que a borracha diênica (A) é composta de unidades de repetição com base em 1,3-butadieno e estireno e funcionalizada com grupos hidróxi e/ou com grupos carbóxi e (B) opcionalmente um gel de borracha de estireno/butadieno com índice de intumescimento em tolueno de 1 a 25 e um tamanho de partícula de 5 a 1000 nm, bem como (C) um silano de formula

5

10 (I)



onde R^1 = hidrogênio ou um meio de hidrocarboneto com 1 a 20 átomos de carbono, o qual pode ser linear, ramificado, alifático, cicloalifático ou aromático e que pode, opcionalmente, conter heteroátomos adicionais,

15

R^2 = hidrogênio ou metil, e

M é um espaçador, o qual pode conter um meio de hidrocarboneto tendo 1 a 20 átomos de carbono podendo ser linear, ramificado, alifático, cicloalifático ou aromático e, opcionalmente, conter heteroátomos adicionais e

20

n = de 0 a 25,

u = de 0 a 25,

w = de 1 a 40

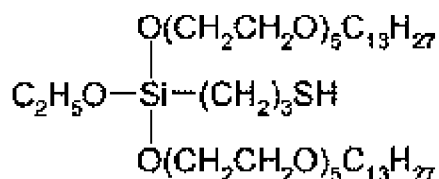
e R¹, R² e/ou w podem ser iguais ou diferentes no interior do silano,

e (D) opcionalmente borrachas, materiais de enchimento e aditivos de borracha adicionais.

2. MISTURAS DE BORRACHAS, de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas pela proporção do gel de borracha de estireno/butadieno, relativa a 100 partes em peso da quantidade total de borracha, ser de 5 a 75 partes em peso.

3. MISTURAS DE BORRACHAS, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizadas pelo gel de borracha de estireno/butadieno ser um copolímero de XSBR de estireno/butadieno ou polímeros de enxerto, contendo hidroxietil metacrilato, hidroxipropil metacrilato, hidroxibutil metacrilato, etilenoglicol dimetacrilato, trimetilolpropano trimetacrilato e/ou pentaeritritol tetrametacrilato.

4. MISTURAS DE BORRACHAS, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizadas por como silano ser empregado um composto da formula (II):



5. MÉTODO PARA A FABRICAÇÃO DAS MISTURAS DE BORRACHAS, conforme definidas em qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelos componentes da mistura serem misturados em um aparelho de mistura a temperaturas de 20 a 220°C.

6. USO DAS MISTURAS DE BORRACHAS, conforme definidas em qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado por ser para a fabricação de vulcanizados de borracha.

5 7. USO, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por ser para a fabricação de bandas de rodagem de pneus.