(11) Número de Publicação: **PT 892705 E**

(51) Classificação Internacional:
B29C 67/24 (2007.10) ***B29C 70/58*** (2007.10)
C08K 3/04 (2007.10) ***C08L 21/00*** (2007.10)

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: **1997.03.25**

(30) Prioridade(s): **1996.04.01 US 625163**
1996.06.13 US 20479

(43) Data de publicação do pedido: **1999.01.27**

(45) Data e BPI da concessão: **2008.10.22**
007/2009

(73) Titular(es):
CABOT CORPORATION
TWO SEAPORT LANE, SUITE 1300 BOSTON, MASSACHUSETTS 02210-2019 US

(72) Inventor(es):
BIN CHUNG US
IVAN ZLATKO PODOBNIK US
MELINDA A. MABRY US
FREDERICK H. RUMPF US
SCOTT A. WESTVEER US

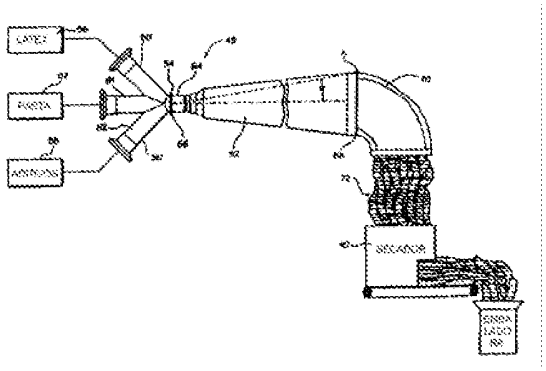
(74) Mandatário:
MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA
RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **NOVOS COMPOSTOS ELASTÓMEROS, MÉTODO E EQUIPAMENTO**

(57) Resumo:

RESUMO

"NOVOS COMPOSTOS ELASTÓMEROS, MÉTODO E EQUIPAMENTO"



Compósitos elastómeros são produzidos por novos métodos e equipamentos de fluxo contínuo nos quais correntes fluidas de enchimento particulado e elastómero de látex são fornecidos à zona de mistura de um reactor de produto coagulado para formar continuamente uma mistura em fluxo semi-confinado da zona de mistura através de uma zona de produto coagulado até uma extremidade de descarga do reactor. O fluido de enchimento particulado é fornecido sob pressão elevada à zona de mistura, de modo a formar uma corrente de jacto para carregar o fluido de elastómero de látex com energia suficiente para coagular quase completamente o elastómero com o enchimento particulado antes da extremidade de descarga. É conseguida uma coagulação extremamente eficiente e eficaz sem a necessidade de um passo de coagulação envolvendo a exposição a solução ácida ou salina ou outra semelhante. São produzidos novos compósitos elastómeros; estes novos compósitos elastómeros podem ser vulcanizados ou não vulcanizados, e combinam propriedades materiais, tais como a escolha do enchimento, elastómero, nível de carga do enchimento e macro-dispersão, que não eram anteriormente conseguidas.

DESCRIÇÃO

"NOVOS COMPOSTOS ELASTÓMEROS, MÉTODO E EQUIPAMENTO"

Área da Invenção

A presente invenção é dirigida para novos métodos e equipamentos de produção de compósitos elastómeros e para novos compósitos elastómeros produzidos utilizando tais métodos e equipamentos. Mais particularmente, a invenção é dirigida para métodos e equipamentos de fluxo contínuo de produção de concentrados de elastómero de enchimento particulado finamente dispersado em elastómero, por exemplo, compósitos elastómeros de enchimento particulado de negro de fumo finamente dispersado em borracha natural, tais como composições concentradas sem agentes de vulcanização, composições base portadoras de agentes de vulcanização, e materiais de borracha e produtos preparados de tais composições concentradas.

Antecedentes

Um grande número de produtos de importância comercial é preparado de composições de elastómeros em que o enchimento particulado é dispersado em qualquer um de vários elastómeros sintéticos, borracha natural ou misturas de elastómeros. Por exemplo, o negro de fumo é muito utilizado como um agente reforçante em borracha natural e noutros elastómeros. É comum que se produza um concentrado, que é, uma pré-mistura de enchimento, elastómero e vários aditivos opcionais, tal como um óleo de diluição. O concentrado de negro de fumo é preparado com tipos diferentes de negro de fumo comercialmente disponíveis os quais variam tanto em

área superficial por unidade de peso e em termos de "estrutura." Um grande número de produtos de importância comercial são preparados de tais composições de elastómeros de enchimento particulado de negro de fumo dispersado em borracha natural. Tais produtos incluem, por exemplo, pneus para veículos em que podem ser utilizadas composições de elastómeros diferentes para a parte da banda de rodagem, flancos, camada de malha e carcaça. Outros produtos incluem, por exemplo, buchas de montagem de motores, correias transportadoras, limpa pára-brisas e semelhantes. Embora possa ser conseguida uma gama lata de características de desempenho utilizando os materiais e técnicas de fabrico presentemente disponíveis existe, desde há longa, uma necessidade na indústria para o desenvolvimento de composições de elastómeros possuindo propriedades melhoradas e para a redução do custo e complexidade das técnicas de fabrico actuais. Em particular, sabe-se por exemplo que o nível de macro-dispersão, isto é, a uniformidade de dispersão do negro de fumo ou outro enchimento dentro do elastómero, pode afectar de modo significativo as características de desempenho. Para composições de elastómeros preparadas misturando intensivamente o negro de fumo ou outro enchimento com borracha natural ou outro elastómero (tal como num misturador de Banbury ou semelhantes), qualquer aumento na macro-dispersão requer uma mistura mais demorada ou mais intensiva, com a desvantagem consequente de maiores custos energéticos, tempo de fabrico e outras preocupações semelhantes. Para enchimentos de negro de fumo com determinada área superficial e características estruturais, não é possível ou não é comercialmente praticável efectuar a dispersão para além de uma determinada extensão

utilizando equipamentos e técnicas de mistura conhecidos. Além disso, uma tal mistura prolongada ou mais intensiva degrada a borracha natural reduzindo a sua massa molecular, tornando o composto de elastómero acabado indesejável para determinadas aplicações.

É bem conhecida a utilização de negro de fumos possuindo estruturas e áreas superficiais maiores ou menores para manipular as características de desempenho de uma composição de elastómero. Sabe-se que os negros de fumo de maior área superficial e menor estrutura melhoram a resistência à propagação de fissuras e a resistência ao corte e escamação bem como, duma maneira geral, a resistência à abrasão, e outras propriedades de desempenho. As técnicas de mistura comercialmente disponíveis têm sido incapazes de conseguir uma uniformidade excelente da dispersão dos negros de fumo ao longo do elastómero sem, contudo, provocar uma degradação inaceitável da borracha natural. De facto, para os níveis de carga típicos de negro de fumo na borracha natural, tais como 45 phr até 75 phr, e cargas de óleo de 0 phr até 10 phr, negros de fumo de estrutura baixa, tais como os negros de fumo de DBPA inferior a 110cc/100g, em particular aqueles possuindo uma área superficial superior a cerca de 45 m^2/g até 65 m^2/g (CTAB), não tem sido possível obter compostos possuindo menos do que cerca de 1% de negro de fumo não dispersado (medido como macro-dispersão, como se descreve abaixo) independentemente da duração e nível de intensidade. Além disso, como assinalado acima, nos métodos de mistura intensivos extremamente consumidores de energia presentemente em utilização comercial disseminada, a mastigação do elastómero necessária para dispersar esses

negros de fumo resulta em níveis inaceitáveis de ruptura das cadeias poliméricas do elastómero de borracha natural. A redução resultante na massa molecular da borracha natural é indesejável para muitas aplicações industriais. Por exemplo, para utilização na banda de rodagem de pneus, sabe-se que a massa molecular reduzida provoca um aumento indesejável na chamada resistência ao rolamento do pneu.

Além disso, embora a análise teórica tenha indicado melhoramentos desejáveis em determinadas características de desempenho das composições de elastómeros utilizando negros de fumo de maior área superficial e menor estrutura, não tem sido possível, utilizando processos de moagem física ou outros processos de mastigação conhecidos obter tais composições de elastómeros nos quais seja bem preservada a massa molecular da borracha natural e sejam conseguidos níveis satisfatórios de macro-dispersão do negro de fumo. Por exemplo, constatou-se que, duma maneira geral, as propriedades reforçadoras do elastómero de um negro de fumo aumentam à medida que diminui o tamanho de partícula do negro de fumo. No entanto, sabe-se que com negros de fumo extremamente finos se encontra uma condição anómala, na qual não se consegue o melhoramento esperado nas propriedades. Julga-se que isto seja devido, pelo menos em parte, à incapacidade dos métodos convencionais de formulação de elastómeros para dispersar adequadamente o negro de fumo na borracha natural sem uma degradação exagerada do polímero de elastómero. Por conseguinte tem existido uma consequente incapacidade para tirar todo partido da afinidade natural do negro de fumo e da borracha natural um para o outro, no caso daqueles negros de fumo.

Uma vez que uma boa dispersão do negro de fumo nos compostos de borracha natural foi reconhecido, há já algum tempo, como um dos objectivos mais importantes para se conseguir uma boa qualidade e um desempenho consistente do produto, tem sido dedicado um esforço considerável para o desenvolvimento de procedimentos de avaliação da qualidade de dispersão na borracha. Os métodos desenvolvidos incluem, por exemplo O Gráfico de Dispersão de Cabot e vários procedimentos de análise de imagem. A qualidade de dispersão pode ser definida como o estado de mistura atingido. Uma dispersão ideal de negro de fumo é o estado em que os aglomerados (ou sedimentos) de negro de fumo são fragmentados em agregados (conseguido por mistura dispersiva) uniformemente separados uns dos outros (conseguido por mistura distributiva), com as superfícies de todos os agregados de negro de fumo completamente humedecidas pela matriz da borracha (habitualmente referida como incorporação).

Os problemas comuns na indústria da borracha, os quais estão frequentemente relacionados com uma má macro-dispersão, podem ser classificados em quatro categorias principais: desempenho de produto, defeitos de superfície, aspecto da superfície e eficiência da dispersão. O desempenho funcional e a durabilidade de uma formulação de borracha contendo negro de fumo, tais como a resistência à tracção, resistência à fadiga e resistência ao desgaste, são consideravelmente afectados pela qualidade da macro-dispersão. O negro de fumo não dispersado também pode provocar defeitos de superfície nos produtos acabados, incluindo defeitos visíveis. Eliminar a presença de defeitos de superfície é de importância crítica em partes

finas moldadas por razões funcionais e em perfis extrudidos por razões estéticas e funcionais.

Um analisador de imagem comercial tal como o analisador de imagem IBAS Compact disponível de Kontron Electronik GmbH (Munich, Alemanha) pode ser utilizado para medir a macro-dispersão do negro de fumo ou de outro enchimento. Tipicamente, nos ensaios de macro-dispersão quantitativa utilizados na indústria da borracha, o tamanho de corte crítico é de 10 mícrones. Defeitos maiores do que cerca de 10 mícrones de tamanho consistem tipicamente de negro de fumo ou outro enchimento não dispersado, assim como quaisquer grãos ou outros contaminantes, os quais podem afectar o desempenho visual e funcional. Assim, a medição da macro-dispersão envolve a medição de defeitos numa superfície (gerados por corte com micrótomo, extrusão ou corte) maiores do que 10 mícrones de tamanho através da área total desses defeitos por unidade de área examinada utilizando um procedimento de análise de imagem. A macro-dispersão D(%) é calculada como se segue:

$$\%\ \text{Área não dispersada (\%)} = \frac{1}{A_m}\sum_{i=1}^{m} N_i \frac{\pi D_i^2}{4}$$

em que

A_m = Área superficial total examinada na amostra

N_i = Número de defeitos com tamanho D_i

D_i = Diâmetro do círculo possuindo a mesma área que a do defeito (diâmetro de círculo equivalente).

m = número de imagens

A macro-dispersão do negro de fumo ou outro enchimento em borracha natural não vulcanizada ou noutro elastómero adequado pode ser avaliada utilizando a análise de imagem de amostras de superfície de corte. Tipicamente, são efectuadas cinco a dez imagens ópticas seleccionadas arbitrariamente da superfície de corte para análise de imagem. As marcas da lâmina e semelhantes são preferencialmente retiradas utilizando uma técnica de filtração numérica. A análise de imagem da superfície de corte proporciona assim informação relativamente à qualidade de dispersão do negro de fumo dentro de um composto de borracha natural. Especificamente, a percentagem de área não dispersada D(%) indica a qualidade da macro-dispersão do negro de fumo. À medida que a qualidade da macro-dispersão se degrada, aumenta a percentagem de área não dispersada. Portanto, a qualidade de dispersão pode ser melhorada reduzindo a percentagem de área não dispersada. Como assinalado acima, as operações de mistura têm um impacto directo na eficiência de mistura e na macro-dispersão. Em geral, é conseguida uma melhor macro-dispersão do negro de fumo no elastómero, por exemplo num concentrado de borracha natural, por mistura mais prolongada e por mistura mais intensiva. No entanto, infelizmente, conseguir-se uma melhor macro-dispersão por uma mistura mais prolongada, mais intensiva, degrada o elastómero no qual o negro de fumo está a ser dispersado. Isto é especialmente problemático no caso de borracha natural, a qual é extremamente susceptível a degradação mecânica/térmica. Uma mistura mais prolongada e mais intensiva, utilizando técnicas e equipamentos de mistura conhecidos, tal como um misturador de Banbury, reduzem a massa molecular da composição concentrada de borracha

natural. Assim, sabe-se que o melhoramento da macro-dispersão de negro de fumo na borracha natural é conseguido com uma redução correspondente, geralmente indesejável, na massa molecular da borracha.

Além das técnicas de mistura a seco, é conhecido o fornecimento contínuo de látex e uma pasta de negro de fumo a um tanque de produto coagulado sob agitação. Estas técnicas por via "húmida" são geralmente utilizadas com elastómero sintético, tal como SBR. O tanque de produto coagulado contém um coagulante tal como um sal ou uma solução aquosa ou ácida possuindo tipicamente um pH de cerca de 2,5 até 4. O látex e a pasta de negro de fumo são misturados e coagulados no tanque de produto coagulado em pequenas esferas (tipicamente alguns milímetros de diâmetro) referidas como granulado húmido. O granulado e o efluente ácido são separados, tipicamente por meio de um crivo vibrante ou semelhantes. O granulado é em seguida transferido para um segundo tanque agitado onde é lavado para se conseguir um pH neutro ou próximo de neutro. Depois o granulado é submetido a um crivo vibrante adicional e a passos de secagem e semelhantes. Foram sugeridas modificações a este método para a coagulação de elastómeros naturais e sintéticos. Na patente U.S. 4 029 633 de Hagopian et al, a qual tal como a presente invenção está consignada à Cabot Corporation, é descrito um processo contínuo de preparação de concentrados de elastómero. Uma pasta aquosa de negro de fumo é preparada e misturada com um elastómero de látex natural ou sintético. Esta mistura sofre uma operação de transformação em massa cremosa, utilizando opcionalmente qualquer um dos vários agentes de formação de massa cremosa conhecidos. Após a transformação

da mistura de negro de fumo/látex numa massa cremosa, ela é submetida a um passo de coagulação. Especificamente, a mistura de negro de fumo/látex cremosa é introduzida como uma única corrente coerente no centro de uma corrente de solução de coagulação. É dito que a corrente sólida da mistura cremosa de negro de fumo/látex sofre cisalhamento e atomização pela corrente de solução de coagulação antes da coagulação, sendo em seguida transferida para uma zona de reacção adequada para concluir a coagulação. Após esse passo de coagulação, a parte restante do processo é essencialmente convencional, envolvendo a separação do granulado do "soro" residual e lavagem e secagem do granulado. Um processo algo semelhante é descrito na patente U.S. 3 048 559 de Heller et al. Uma pasta aquosa de negro de fumo é misturada continuamente com uma corrente de elastómero natural ou sintético ou látex. As duas correntes são misturadas sob condições descritas como envolvendo turbulência e impacto hidráulico violento. Como no caso da patente de Hagopian et al mencionada acima, a corrente combinada de pasta de negro de fumo e elastómero de látex é subsequentemente coagulada pela adição de uma solução de coagulante ácido ou salino.

Desde há longa data que existe uma necessidade em várias indústrias para compostos elastómeros de enchimento particulado dispersado num elastómero adequado, especialmente, por exemplo, negro de fumo dispersado em borracha natural, possuindo macro-dispersão melhorada. Como discutido acima, uma macro-dispersão melhorada pode proporcionar em conformidade características estéticas e funcionais melhoradas. São especialmente desejados novos compostos elastómeros de negro de fumo em borracha natural

em que a macro-dispersão melhorada é conseguida conjuntamente com uma maior massa molecular da borracha natural. É um objecto da presente invenção ir ao encontro de algumas ou todas estas necessidades sentidas há muito tempo.

Sumário da Invenção

De acordo com um primeiro aspecto, a presente invenção proporciona um método de produção de compósito elastómero, de elastómero de látex, enchimento particulado e opcionalmente outros ingredientes, caracterizado por:

fornecer um fluxo contínuo de um primeiro fluido compreendendo elastómero de látex a uma zona de mistura de um reactor de produto coagulado definindo uma zona prolongada de produto coagulado que se estende da zona de mistura até à extremidade de descarga;

fornecer um fluxo contínuo de um segundo fluido compreendendo enchimento particulado sob pressão à zona de mistura do reactor de produto coagulado para formar uma mistura com o elastómero de látex, em que a mistura passa como um fluxo contínuo até à extremidade de descarga e sendo o enchimento particulado eficaz para coagular o elastómero de látex, em que a mistura do primeiro fluido e do segundo fluido dentro da zona de mistura é suficientemente energética para coagular quase completamente o elastómero de látex com o enchimento particulado antes da extremidade de descarga; e

descarregar um fluxo essencialmente contínuo de compósito elastómero a partir da extremidade de descarga do reactor de produto coagulado.

De acordo com este aspecto, preferencialmente, um método de preparação de concentrados de elastómero envolve fornecer simultaneamente um fluido de enchimento particulado e um fluido de elastómero de látex a uma zona de mistura de um reactor de produto coagulado. A zona de produto coagulado prolonga-se desde a zona de mistura, de um modo preferido aumentando progressivamente a área da secção transversal na direcção a jusante de uma extremidade de entrada até à extremidade de descarga. O elastómero de látex pode ser natural ou sintético e o fluido de enchimento particulado pode compreender negro de fumo ou outro enchimento particulado eficaz para coagular o látex. O fluido de enchimento particulado é fornecido à zona de mistura preferencialmente como um jacto de alta velocidade, contínuo de fluido injectado, enquanto o fluido de látex é preferencialmente fornecido a velocidade baixa. Preferencialmente, a velocidade, caudal e concentração de partículas do fluido de enchimento particulado são suficientes para originar uma mistura com cisalhamento elevado do fluido de látex e turbulência do caudal da mistura dentro de pelo menos uma parte a montante da zona de produto coagulado de modo a coagular quase completamente o elastómero de látex com o enchimento particulado antes da extremidade de descarga. Pode ser assim obtida coagulação essencialmente completa, de acordo com formas de realização preferidas, sem a necessidade de utilizar um agente de coagulação ácido ou salino.

De acordo com outra forma de realização preferida deste aspecto, um método de fluxo contínuo de produção de concentrados de elastómero compreende o fornecimento contínuo e simultâneo de fluido de látex e fluido de enchimento particulado à zona de mistura do reactor de produto coagulado estabelecendo um fluxo semi-confinado, contínuo de uma mistura do elastómero de látex e enchimento particulado à zona de produto coagulado. Os concentrados de elastómero granulado na forma de "vermes" ou glóbulos são descarregados a partir da extremidade de descarga do reactor de produto coagulado como um fluxo essencialmente constante simultaneamente com a alimentação em curso das correntes de látex e fluido de enchimento particulado para a zona de mistura do reactor de produto coagulado. De forma notável, as condições de fluxo tipo tampão e pressão atmosférica ou próxima da atmosférica na extremidade de descarga do reactor de produto coagulado são extremamente vantajosas para facilitar o controlo e colheita dos produtos concentrados de elastómero, tal como para passos de processamento adicionais imediatos ou subsequentes.

De acordo com um aspecto de equipamento, a presente invenção proporciona um equipamento de produção de compósito elastómero de enchimento particulado dispersado no elastómero, compreendendo:

um reactor de produto coagulado definindo uma zona de mistura e uma zona de produto coagulado prolongada que se estende da zona de mistura até à extremidade de descarga em que a zona de produto coagulado tem uma área de secção transversal progressivamente crescente entre a zona de mistura e a extremidade de descarga:

meios de alimentação de látex para fornecer continuamente o fluido de elastómero de látex à zona de mistura; e

meios de alimentação de enchimento para fornecer o fluido de enchimento particulado como um jacto contínuo para a zona de mistura para formar uma mistura com o fluido de elastómero de látex que se move da zona de mistura para a extremidade de descarga da zona de produto coagulado.

De acordo com este aspecto são proporcionados meios para fornecer o fluido de elastómero de látex à zona de mistura do referido reactor de produto coagulado, preferencialmente condições de fluxo essencialmente de tipo laminar, sob pressão reduzida, e preferencialmente são proporcionados meios para fornecer simultaneamente o fluido de enchimento particulado à zona de mistura sob pressão suficiente para criar um jacto de velocidade ou energia cinética suficiente para arrastar o elastómero de látex como descrito acima, e conseguir a coagulação antes da mistura que flúi a jusante da zona de mistura atingir a extremidade de descarga do reactor de produto coagulado. De acordo com determinadas formas de realização preferidas descritas em pormenor abaixo, os meios para fornecer o fluido de elastómero de látex e os meios separados para fornecer o fluido de enchimento particulado pode compreender cada um deles um canal de alimentação numa cabeça de mistura integrada com um membro essencialmente tubular que define a zona de produto coagulado. A zona de mistura pode ser proporcionada na junção desses canais de alimentação dentro da cabeça de mistura. De acordo com determinadas formas de realização preferidas, a zona de mistura é simplesmente uma extensão

coaxial da zona de produto coagulado. Existe um aumento progressivo na área da secção transversal do reactor de produto coagulado. O inverso progressivo é contínuo em determinadas formas de realização preferidas e é por passos noutras formas de realização preferidas. Adicionalmente, o reactor de produto coagulado pode ser proporcionado com características opcionais tal como uma derivação na sua extremidade de descarga, como se descreve mais abaixo. Características opcionais e preferidas adicionais dos equipamentos aqui descritos para produção em fluxo contínuo de concentrados de elastómero são discutidas na descrição detalhada abaixo.

De acordo com ainda um outro aspecto, os compósitos elastómeros são proporcionados como um produto do processo ou equipamentos descritos acima. De acordo com formas de realização preferidas, são proporcionados novos compósitos elastómeros possuindo um nível de macro-dispersão do enchimento particulado, uma massa molecular do elastómero, um nível de carga do particulado, uma escolha do enchimento particulado (incluindo, por exemplo, enchimentos de negro de fumo de área superficial excepcionalmente elevada e estrutura baixa) e/ou outras características que não eram anteriormente conseguidas. A esse respeito, os métodos e equipamentos aqui descritos podem conseguir uma macro-dispersão excelente, até mesmo de determinados enchimentos, tais como negros de fumo possuindo uma relação da estrutura relativamente à área superficial DBP: CTAB inferior a 1,2 e até mesmo inferior a I, em elastómeros tais como borracha natural, com pouca ou nenhuma degradação da massa molecular do elastómero. De acordo com ainda outros aspectos da invenção são proporcionados produtos intermediários bem

como produtos finais os quais são preparados dos compósitos elastómeros produzidos pelo método ou equipamento aqui descritos.

Por meio do método e equipamento aqui descritos podem ser produzidos concentrados de elastómero num processo de fluxo contínuo envolvendo a mistura de fluidos de elastómero de látex e de enchimento particulado a níveis de turbulência e condições de controlo de fluxo suficientes para se conseguir a coagulação até mesmo sem a utilização de agentes de coagulação tradicionais. Na realidade, reconhecer-se-á imediatamente que é de uma grande utilidade comercial que seja aqui conseguido um concentrado de elastómero granulado, que é látex coagulado, sem a necessidade de mastigação intensiva a seco do elastómero com o enchimento ou a exposição de uma composição líquida de látex/particulado a uma corrente ou tanque de coagulante. Assim, na aplicação comercial em rotina podem ser evitados o custo e a complexidade da utilização de soluções de coagulação ácidas. As técnicas anteriores envolvendo a pré-mistura de látex e particulado, tal como na patente de Heller et al e na patente de Hagopian et supramencionadas, nem sequer reconhecem a possibilidade de se conseguir a coagulação sem expor a mistura de látex/particulado à solução de coagulante habitual com as suas desvantagens relacionadas associadas ao custo e eliminação de resíduos.

As velocidades de alimentação do fluido de látex e do fluido de enchimento particulado à zona de mistura do reactor de produto coagulado podem ser medidas com exactidão para se conseguir velocidades de elevado

rendimento, com pouco látex livre e pouco enchimento não dispersado no produto granulado na extremidade de descarga do reactor de produto coagulado. Sem se pretender ficar restringido pela teoria, é presentemente entendido que se estabelece um sistema quase monofásico na zona de mistura excepto que se formam ali sólidos de produto coagulado e/ou a jusante dali na zona de produto coagulado. Julga-se que a velocidade de alimentação extremamente elevada do fluido de enchimento particulado para a zona de mistura do reactor de produto coagulado e o diferencial de velocidade em relação à alimentação do fluido de látex sejam significativas para se conseguir turbulência suficiente, isto é, um cisalhamento suficientemente energético do látex por impacto do jacto de fluido de enchimento particulado para a mistura e dispersão completas do particulado no fluido de látex e para a coagulação. Energias de mistura elevadas produzem um granulado de concentrado de produto com dispersão excelente, em conjunto com um fornecimento controlado do produto. O produto coagulado é criado e em seguida transformado num produto extrudido desejado.

De acordo com outro aspecto, a presente invenção proporciona um compósito elastómero compreendendo enchimento particulado dispersado no elastómero, caracterizado por a macro-dispersão D(%) do enchimento particulado no compósito elastómero ser inferior a 1,0% de área não dispersada.

De acordo com este aspecto são proporcionados novos compósitos elastómeros, compreendendo preferencialmente um enchimento particulado dispersado na borracha natural, sendo o nível de macro-dispersão do enchimento no compósito

elastómero preferencialmente inferior a cerca de 0,2% de área não dispersada, mais preferencialmente inferior a cerca de 0,1% de área não dispersada. Coerente com a discussão acima, macro-dispersão significa aqui a macro-dispersão D(%) do negro de fumo medida como percentagem de área não dispersada por defeitos maiores do que 10 mícrones. No concentrado de borracha natural e outros compósitos elastómeros aqui descritos, a massa molecular da borracha natural, isto é, a MM_{sol} (média ponderal) da parte em solução coloidal, é preferencialmente de pelo menos cerca de 300 000, mais preferencialmente de pelo menos de cerca de 400 000, sendo em determinadas formas de realização preferidas entre 400 000 e 900 000. Os compósitos elastómeros compreendem opcionalmente óleo de diluição, tal como cerca de 0 até 20 phr, mais preferencialmente cerca de 0 até 10 phr de óleo de diluição, e/ou outros ingredientes tais como são bem conhecidos para utilização opcional na formulação de borracha natural com enchimento de negro de fumo. Como se discute mais abaixo em relação com determinadas formas de realização preferidas e ilustrativas, os novos compósitos elastómeros aqui descritos podem proporcionar propriedades físicas e características de desempenho extremamente desejáveis. Consequentemente, a invenção apresenta um avanço tecnológico significativo.

De acordo com outro aspecto, são proporcionados novos compósitos elastómeros nos quais existe uma nova combinação de propriedades que não foram obtidas até à data, incluindo um determinado nível de macro-dispersão do enchimento de negro de fumo, massa molecular da borracha natural, nível de carga do negro de fumo, características do negro de fumo

(incluindo área superficial e estrutura, por exemplo, enchimentos de negros de fumo de área superficial excepcionalmente elevada e estrutura baixa) e/ou outras características. De acordo com vários aspectos da invenção, são proporcionados composições concentradas e produtos intermediários, bem como produtos finais que são produzidos a partir dos mesmos.

Estes e outros aspectos e vantagens das várias formas de realização da invenção serão melhor compreendidas tendo em consideração a discussão detalhada que se segue de determinadas formas de realização preferidas.

Breve Descrição dos Desenhos

A discussão que se segue de determinadas formas de realização preferidas farão referência aos desenhos apensos em que:

Fig. 1 é uma ilustração de um diagrama de fluxo esquemático do equipamento e método de preparação de concentrados de elastómero de acordo com determinadas formas de realização preferidas;

Fig. 2 é uma corte longitudinal, parcialmente esquemático, de uma forma de realização preferida coerente com a ilustração do diagrama de fluxo esquemático da Fig. 1;

Fig. 3 é um corte longitudinal, parcialmente esquemático, de uma forma de realização preferida alternativa coerente com a ilustração do diagrama de fluxo esquemático da Fig. 1;

Fig. 4 é um corte longitudinal, parcialmente transversal, da montagem da cabeça de mistura/reactor de produto coagulado da forma de realização da Fig. 3;

Fig. 5 é um corte longitudinal, parcialmente transversal, correspondente ao corte da Fig. 4, ilustrando uma forma de realização preferida alternativa;

Fig. 6 é a corte transversal tirado através da linha 6-6 da Fig. 5;

Fig. 7 é um corte transversal de uma cabeça de mistura adequada para ser utilizada numa forma de realização preferida alternativa;

Fig. 8 é um gráfico que mostra a área superficial e propriedades estruturais (CTAB e DBPA) dos negros de fumo utilizados em determinadas composições concentradas extremamente preferidas de acordo com a presente invenção;

Fig. 9-25 são gráficos que mostram a macro-dispersão, massa molecular da borracha natural e/ou outras características de novos compósitos elastómeros de acordo com esta invenção compreendendo os negros de fumo mostrados na Fig. 8, nalguns casos juntamente com dados relacionados com amostras de controlo para comparação, exemplificando os melhoramentos significativos nas características físicas e propriedades de desempenho conseguidas pelos compósitos elastómeros;

Fig. 26 - 29 são gráficos que mostram as propriedades morfológicas de negros de fumo, isto é, estrutura (DBPA) e área superficial (CTAB), e identificando regiões ou zonas de negros de fumo (pelas tais propriedades morfológicas) as quais são adequadas para aplicações de produto específicas; e

Fig. 30 e 31 são gráficos que mostram a macro-dispersão e massa molecular da borracha natural de novos compósitos elastómeros de acordo com esta invenção, juntamente com amostras de controlo para comparação.

Entender-se-á que os desenhos apensos não estão necessariamente à escala. Determinadas características poderão ter sido alargadas ou reduzidas por conveniência ou clareza da ilustração. As referências direccionais utilizadas na discussão seguinte baseiam-se na orientação de componentes ilustrados nos desenhos, a menos que declarado de outro modo ou que seja de outro modo evidente do contexto. Em geral, o equipamento de acordo com as várias formas de realização da invenção pode ser utilizado em várias combinações. Estará dentro da capacidade dos especialistas na técnica, considerando o benefício da presente divulgação, determinar as dimensões e orientações apropriadas do equipamento da invenção utilizando competências técnicas de rotina e tendo em consideração factores particulares bem conhecidos da aplicação pretendida, tais como volumes de produção desejados, selecção de material, ciclo de funcionamento e semelhantes. Os números de referência utilizados num desenho podem ser utilizados noutros desenhos para a mesma característica ou elemento.

Descrição Detalhada de Determinadas Formas de Realização Preferidas

Por meio do método e equipamento aqui descritos podem ser produzidos concentrados de elastómero num processo de fluxo contínuo envolvendo a mistura dos fluidos de elastómero de látex e de enchimento particulado a níveis de turbulência e condições de controlo de fluxo suficientes para se conseguir coagulação até mesmo sem a utilização de agentes de coagulação tradicionais. Na realidade, reconhecer-se-á imediatamente que será de grande importância comercial que sejam aqui conseguidos concentrados de elastómero granulado, isto é, látex coagulado, sem a necessidade de

mastigação intensiva a seco de elastómero com enchimento ou exposição de uma composição líquida de látex/particulado a uma corrente ou tanque de coagulante. Assim, na implementação comercial em rotina podem ser evitados o custo e complexidade da utilização de soluções de coagulação ácidas. As técnicas anteriores envolvendo a pré-mistura de látex e particulado, tais como na patente de Heller et al e na patente de Hagopian et al supramencionadas nem sequer reconhecem a possibilidade de se conseguir a coagulação sem se expor a mistura de látex/particulado à solução coagulante habitual com as suas desvantagens inerentes de custo e eliminação de resíduos.

As velocidades de alimentação do fluido de látex e do fluido de enchimento particulado à zona de mistura do reactor de produto coagulado podem ser medidas com exactidão para conseguir velocidades de elevado rendimento, com pouco látex livre e pouco enchimento não dispersado no produto granulado na extremidade de descarga do reactor de produto coagulado. Sem se pretender ficar restringido pela teoria, presentemente entende-se que se estabelece um sistema quase monofásico na zona de mistura excepto que se formam ali sólidos de produto coagulado e/ou a jusante daquela na zona de produto coagulado. Julga-se que a velocidade extremamente elevada do fluido de enchimento particulado para a zona de mistura do reactor de produto coagulado e a velocidade diferencial relativa da alimentação do fluido de látex sejam significativas para se conseguir uma turbulência suficiente, isto é, cisalhamento suficientemente energético do látex por impacto do jacto de fluido de enchimento particulado para a mistura e dispersão completas do particulado no fluido de látex e para a

coagulação. Energias de mistura elevadas produzem granulado de concentrado de produto com excelente dispersão, em conjunto com o fornecimento de produto controlado. O produto coagulado é criado e em seguida transformado num produto extrudido desejado.

Abaixo são discutidas determinadas formas de realização preferidas dos métodos e equipamento de produção dos novos compósitos elastómeros aqui descritos. Embora várias formas de realização preferidas da invenção possam utilizar uma diversidade de enchimentos e elastómeros, determinadas partes da descrição detalhada que se segue de aspectos do método e equipamento da invenção descreverão, nalguns casos, por conveniência, a sua utilização principal na produção de concentrados compreendendo borracha natural e negro de fumo. Estará dentro da capacidade dos especialistas na técnica, com base no benefício desta descrição, utilizar o método e o equipamento aqui descritos de acordo com os princípios de operação discutidos abaixo para produzir concentrados compreendendo um número de elastómeros, enchimentos e outros materiais alternativos ou adicionais. Resumidamente, tais métodos de preparação de concentrados de elastómero envolvem fornecer simultaneamente uma pasta de negro de fumo ou outro enchimento e um fluido de borracha natural de látex ou outro elastómero adequado a uma zona de mistura de um reactor de produto coagulado. A zona de produto coagulado prolonga-se desde a zona de mistura, de um modo preferido aumentando progressivamente em termos de área da secção transversal na direcção a jusante de uma extremidade de entrada até à extremidade de descarga. A pasta é fornecida à zona de mistura preferencialmente como um jacto de alta

velocidade, contínuo de fluido injectado, enquanto o fluido de borracha natural de látex é fornecido a velocidade relativamente baixa. A velocidade, caudal e concentração de partículas elevadas da pasta de enchimento são suficientes para originar uma mistura e cisalhamento elevado do fluido de látex, turbulência do caudal da mistura em pelo menos uma parte a montante da zona de produto coagulado e coagular quase completamente o elastómero de látex antes da extremidade de descarga. De acordo com formas de realização preferidas pode ser assim conseguida coagulação essencialmente completa sem a necessidade de utilizar um agente de coagulação ácido ou salino. O método preferido de produção de fluxo contínuo dos compósitos elastómeros compreende o fornecimento contínuo e simultâneo do fluido de látex e da pasta de enchimento à zona de mistura do reactor de produto coagulado, estabelecendo um fluxo semi-confinado, contínuo de uma mistura de látex e pasta de enchimento à zona de produto coagulado. O granulado de compósito elastómero na forma de "vermes" ou glóbulos são descarregados a partir da extremidade de descarga do reactor de produto coagulado como um fluxo essencialmente constante simultaneamente com a alimentação em curso das correntes de látex e da pasta de negro de fumo para a zona de mistura do reactor de produto coagulado. De forma notável, o fluxo tipo tampão e as condições de pressão atmosférica ou próxima da atmosférica na extremidade de descarga do reactor de produto coagulado são extremamente vantajosos para facilitar o controlo e a colheita do produto de compósito elastómero, tal como para passos de processamento imediatos ou subsequentes. As velocidades de alimentação do fluido de borracha natural de látex e da pasta de negro de fumo à zona de mistura do reactor de

produto coagulado podem ser medidas com exactidão para se conseguir velocidades de elevado rendimento, com pouco látex livre e pouco negro de fumo não dispersado no produto granulado na extremidade de descarga do reactor de produto coagulado. Sem pretender ficar restringido pela teoria, presentemente entende-se que se estabelece um sistema quase monofásico na zona de mistura excepto que se formam ali sólidos de produto coagulado e/ou a jusante daquela na zona de produto coagulado. Julga-se que a velocidade de alimentação extremamente elevada da pasta de negro de fumo para a zona de mistura do reactor de produto coagulado e a velocidade diferencial relativa da alimentação do fluido de borracha natural de látex sejam significativas para se conseguir turbulência suficiente, isto é, cisalhamento suficientemente energético do látex por impacto do jacto de fluido de enchimento particulado para mistura e dispersão completas do particulado no fluido de látex e para coagulação. Energias de mistura elevadas produzem o produto novo com excelente macro-dispersão, em conjunto com um fornecimento de produto controlado. O produto coagulado é criado e em seguida transformado num produto extrudido desejado.

O equipamento e as técnicas de produção preferidas supramencionadas dos compósitos elastómeros aqui descritos são discutidos em conjunção com os desenhos apensos, em que um método de fluxo contínuo de produção de concentrados de elastómero utiliza um fluxo semi-confinado, contínuo de elastómero de látex, por exemplo, borracha natural de látex (látex natural ou concentrado) misturada com um pasta de enchimento, por exemplo, uma pasta aquosa de negro de fumo, num reactor de produto coagulado que forma uma zona de

produto coagulado prolongada a qual se estende, de um modo preferido aumentando progressivamente a área da secção transversal, de uma extremidade de entrada até à extremidade de descarga. O termo fluxo "semi-confinado" refere-se a uma característica extremamente vantajosa. Como aqui utilizado, o termo destina-se a referir que a trajectória seguida pela mistura de fluido de látex e pasta de enchimento dentro do reactor de produto coagulado é fechada ou quase fechada a montante da zona de mistura e é aberta na extremidade a jusante, oposta do reactor de produto coagulado, isto é, na extremidade de descarga do reactor de produto coagulado. As condições de turbulência na parte a montante da zona de produto coagulado são mantidas em curso, pelo menos de um modo de quase estado estacionário simultaneamente com condições de fluxo essencialmente de tipo tampão na extremidade de descarga aberta do reactor de produto coagulado. A extremidade de descarga é "aberta" pelo menos no sentido de que permite a descarga de produto coagulado, geralmente à ou próximo da pressão atmosférica e, tipicamente, através de descarga por gravidade (opcionalmente numa trajectória reforçada ou contendo crivos) para meios de recolha adequados, tal como a tremonha de alimentação de uma extrusora de drenagem. Assim, o fluxo semi-confinado resulta num gradiente de turbulência que se prolonga axialmente ou longitudinalmente em pelo menos uma parte do reactor de produto coagulado. Sem pretender ficar restringido pela teoria, presentemente entende-se que a zona de produto coagulado é significativa para permitir uma mistura de turbulência elevada e coagulação numa parte a montante do reactor de produto coagulado, em conjunto com um fluxo de descarga essencialmente de tipo tampão de um produto sólido na

extremidade de descarga. A injecção do negro de fumo ou de outra pasta de enchimento como um jacto contínuo para a zona de mistura ocorre de modo contínuo simultaneamente com a facilidade de recolha dos concentrados de elastómero granulado descarregados em condições essencialmente de fluxo de tipo tampão e geralmente à pressão ambiente na extremidade de descarga do reactor de produto coagulado. De modo semelhante, as velocidades axiais da pasta através de um bocal de pasta para a zona de mistura e, tipicamente, na extremidade a montante da zona de produto coagulado são consideravelmente superiores do que na extremidade de descarga. A velocidade axial da pasta será tipicamente de várias centenas de pés por segundo à medida que entra na zona de mistura, preferencialmente a partir de um tubo de alimentação orientado axialmente de diâmetro pequeno de acordo com formas de realização preferidas discutidas abaixo. A velocidade axial do fluxo resultante na extremidade de entrada de um reactor de produto coagulado com área de secção transversal crescente numa aplicação típica pode ser, por exemplo, de 1,52 a 6,10 ms^{-1} (5 a 20 pés por segundo) e mais geralmente 2,13 a 4,57 ms^{-1} (7 a 15 pés por segundo). Na extremidade de descarga, mais uma vez em contraste, a velocidade axial do produto granulado concentrado que está a ser descarregado será, numa aplicação típica, de aproximadamente 0,30 a 3,05 ms^{-1} (1 a 10 pés por segundo), e mais geralmente 0,61 a 1,52 ms^{-1} (2 a 5 pés por segundo). Assim, o fluxo turbulento semi-confinado supramencionado alcança a vantagem extremamente significativa de a borracha natural ou outro elastómero de látex ser coagulado por mistura com negro de fumo ou outro enchimento até mesmo na ausência de tratamento subsequente numa corrente ou tanque de ácido, sal ou outra solução de

coagulante, com fornecimento controlado, preferencialmente de produto quase moldado a partir do reactor de produto coagulado para processamento subsequente.

A este respeito, entender-se-á que a referência ao reactor de produto coagulado como sendo "aberto" na extremidade de descarga não pretende dizer que a extremidade de descarga está necessariamente exposta a observação ou facilmente acessível à mão. Em vez disso, ela pode estar permanentemente ou opcionalmente ligada a um dispositivo de recolha ou a um dispositivo de processamento subsequente, tal como uma derivação (discutida mais abaixo), secador, etc. A extremidade de descarga do reactor de produto coagulado é aberta no sentido importante de que se permite que o fluxo turbulento dentro da zona de produto coagulado do reactor de produto coagulado, o qual está sob alta pressão e selado contra qualquer trajectória de retorno (isto é, montante) significativa na zona de mistura, estabeleça o gradiente e/ou velocidade de pressão supramencionado à medida que ele viaja em direcção e sai pela extremidade de descarga.

A este respeito também se reconhecerá que a turbulência do fluxo diminui ao longo do reactor de produto coagulado na direcção da extremidade de descarga. É atingido essencialmente um fluxo de tampão de um produto sólido antes da extremidade de descarga, dependendo de factores tais como a percentagem da capacidade de utilização, selecção de materiais e semelhantes. A referência aqui de que o fluxo é essencialmente de tipo tampão na ou antes da extremidade de descarga do reactor de produto coagulado deverá ser entendido à luz do facto de que o fluxo na

extremidade de descarga é constituído principalmente ou totalmente de granulado de concentrado, isto é, glóbulos ou "vermes" de concentrado de elastómero coagulado. O granulado é tipicamente quase moldado para a forma interna da zona de produto coagulado no ponto ao longo da zona de produto coagulado na qual o fluxo se tornou essencialmente de tipo tampão. A massa permanentemente em progressão de "vermes" ou glóbulos tem vantajosamente um fluxo tipo tampão no sentido de que ela progride geralmente ou principalmente de modo axial em direcção à extremidade de descarga e em qualquer ponto no tempo uma dada secção transversal da zona de produto coagulado próxima da extremidade de descarga tem uma velocidade razoavelmente uniforme, pelo que ela é prontamente recolhida e controlada para processamento adicional. Assim, o aspecto de mistura da fase fluida aqui descrito pode ser vantajosamente realizado em condições de estado estacionário ou estado quase estacionário, resultando em níveis elevados de uniformidade de produto.

Uma forma de realização preferida do método e equipamento aqui descritos é ilustrada esquematicamente na Fig. 1. Os especialistas na técnica reconhecerão que os vários aspectos de configuração do sistema, selecção de componentes e semelhantes dependerão em certa medida das características particulares da aplicação pretendida. Assim, por exemplo, factores tais como a capacidade máxima de débito do sistema e flexibilidade de selecção do material influenciarão o tamanho e disposição de componentes do sistema. Em geral, tais considerações estarão bem dentro da aptidão dos especialistas na técnica dando o benefício da presente descrição. O sistema

ilustrado na Fig. 1 é visto a incluir os meios para fornecer continuamente a borracha natural de látex ou outro fluido de elastómero de látex a pressão baixa e velocidade baixa a uma zona de mistura de um reactor de produto coagulado. Mais particularmente é mostrado um tanque de pressão de látex 10, para manter o fornecimento de alimentação de látex sob pressão. Alternativamente pode utilizar-se um tanque de armazenagem de látex, munido com uma bomba ou conjunto de bombas peristálticas ou outros meios de alimentação adequados adaptados para manter o fluido de elastómero de látex a ser fornecido via a linha de alimentação 12 a uma zona de mistura de um reactor de produto coagulado 14, o fluido de látex no tanque 10 pode ser mantido sob pressão de ar ou azoto ou semelhantes, de modo a que o fluido de látex seja fornecido à zona de mistura a uma pressão de linha preferencialmente inferior a 69,0 kPa (manómetro) (10 psig) mais preferencialmente cerca de 13,8 a 55,2 kPa (manómetro) (2 – 8 psig) e tipicamente cerca de 34,5 kPa (manómetro) (5 psig). A pressão da alimentação de látex e as linhas de caudal, conexões, etc., dos meios de alimentação de látex deverão ser dispostos de modo a provocar um cisalhamento tão baixo quanto razoavelmente possível no fluido de látex em movimento. Preferencialmente todas as linhas de fluxo são, por exemplo, lisas, apenas com curvas de raio grande, se existentes e interligações de linha para linha lisas ou carenadas. A pressão é seleccionada para produzir a velocidade de fluxo desejada para a zona de mistura; um exemplo de uma velocidade de fluxo útil é não mais do que cerca de 3,66 ms^{-1} (12 pés por segundo).

Os fluidos de elastómeros de látex adequados incluem tanto matrizes de elastómero natural e sintético como misturas de látex. Evidentemente, o látex tem de ser adequado para coagulação pelo enchimento particulado seleccionado e tem de ser adequado para o objectivo ou aplicação pretendido do produto final de borracha. Estará dentro da aptidão dos especialistas na técnica seleccionar o elastómero de látex adequado ou uma mistura adequada de matrizes de elastómero para ser utilizado nos métodos e equipamento aqui descritos, dado o benefício desta descrição. Elastómeros ilustrativos incluem, mas não se limitam a, borrachas, polímeros (por exemplo, homopolímeros, copolímeros e/ou terpolímeros) de 1,3-butadieno, estireno, isopreno, isobutileno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, acrilonitrilo, etileno, e propileno e semelhantes. O elastómero pode ter uma temperatura de transição vítrea (Tg) como medida por calorimetria de varrimento diferencial (DSC) que varia desde cerca de -120 °C até cerca de 0 °C. Os exemplos incluem, mas não se limitam a, borracha de estirenobutadieno (SBR), borracha natural e seus derivados tais como borracha clorada, polibutadieno, poliisopreno, poli(estireno-co-butadieno) e os derivados diluídos com óleo de qualquer um deles. Também podem ser utilizadas misturas de qualquer um dos anteriores. O látex pode estar num líquido portador aquoso. Alternativamente, o portador líquido pode ser um solvente hidrocarboneto. Em qualquer caso, o fluido de elastómero de látex tem de ser adequado para alimentação contínua controlada a velocidade, pressão e concentração apropriadas para a zona de mistura. As borrachas sintéticas adequadas particulares incluem: copolímeros de cerca de 10 até cerca de 70 porcento em peso de estireno e de cerca de 90 até cerca de 30 porcento em

peso de butadieno tais como um copolímero de 19 partes de estireno e 81 partes de butadieno, um copolímero de 30 partes de estireno e 70 partes de butadieno, um copolímero de 43 partes de estireno e 57 partes de butadieno e um copolímero de 50 partes de estireno e 50 partes de butadieno; polímeros e copolímeros de dienos conjugados tais como polibutadieno, poliisopreno, policloropreno e semelhantes, e copolímeros de tais dienos conjugados com um monómero contendo grupo etilénico copolimerizável com aquele tais como estireno, metilestireno, cloroestireno, acrilonitrilo, 2-vinil-piridina, 5-metil-2-vinilpiridina, 5-etil-2-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina, acrilatos substituídos com alquilo, vinilcetona, metilisopropenil-cetona, éter metílico e vinílico, ácidos alfametilenocarboxílicos e os seus ésteres e amidas tais como o ácido acrílico e amida do ácido dialquilacrílico. Também são adequados para serem aqui utilizados os copolímeros de etileno e outras alfa-olefinas superiores tais como propileno, buteno-1 e penteno-1. Como assinalado mais abaixo, as composições de borracha da presente invenção podem conter, além do elastómero e enchimento, agentes de vulcanização, um agente de condensação e opcionalmente, vários auxiliares de processamento, diluentes oleosos e antidegradantes.

A esse respeito, deverá entender-se que os compósitos elastómeros aqui descritos incluem composições vulcanizadas (VR), vulcanizados termoplásticos (TPV), elastómeros termoplásticos (TPE) e poliolefinas termoplásticas (TPO). Os materiais TPV, TPE e TPO são ainda classificados pela sua capacidade para serem extrudidos e moldados várias vezes sem perderem as características de desempenho. Assim,

preparar os compósitos elastómeros podem ser utilizados um ou mais agentes de vulcanização tais como, por exemplo, enxofre, doadores de enxofre, activadores, aceleradores, peróxidos e outros sistemas utilizados para efectuar a vulcanização da composição de elastómero.

Nos casos em que o elastómero de látex compreende borracha natural de látex, a borracha natural de látex pode compreender látex em bruto ou concentrado de látex (produzido, por exemplo, por evaporação, centrifugação ou transformação em massa cremosa). Evidentemente, a borracha natural de látex tem de ser adequada para coagulação pelo negro de fumo. O látex é tipicamente proporcionado num líquido portador aquoso. Alternativamente, o portador líquido pode ser um solvente hidrocarboneto. Em qualquer caso, o fluido de borracha natural de látex tem de ser adequado para alimentação contínua controlada a velocidade, pressão e concentração apropriadas para a zona de mistura. A instabilidade bem conhecida da borracha natural de látex é vantajosamente adaptada, pelo facto de ser submetida a pressão relativamente baixa e baixo cisalhamento ao longo do sistema até ser arrastada para o fluxo turbulento semi-confinado supramencionado ao encontrar a velocidade e energia cinética extraordinariamente elevada da pasta de negro de fumo na zona de mistura. Por exemplo, em determinadas formas de realização preferidas, a borracha natural é fornecida à zona de mistura a uma pressão de cerca de 34,5 kPa (manómetro) (5 psig), a uma velocidade de alimentação na gama de cerca de 0,91 a 3,66 ms^{-1} (3 - 12 pés por segundo), mais preferencialmente cerca de 1,22 a 1,83 ms^{-1} (4 - 6 pés por segundo). A selecção de um látex adequado ou misturas de látexes estará bem dentro da

aptidão dos especialistas na técnica dado o benefício da presente descrição e o conhecimento de critérios de selecção geralmente bem reconhecidos na indústria.

O fluido de enchimento particulado, por exemplo, pasta de negro de fumo, é fornecido à zona de mistura na extremidade de entrada do reactor de produto coagulado 14 via a linha de alimentação 16. A pasta pode compreender qualquer enchimento adequado num fluido portador adequado. A selecção do fluido portador dependerá largamente da escolha do enchimento particulado e de parâmetros do sistema. Podem ser utilizados líquidos aquosos e não aquosos, sendo preferida água em muitas formas de realização tendo em consideração o seu custo, disponibilidade e adequabilidade de utilização na produção de negro de fumo e determinadas outras pastas de enchimento.

Quando se utiliza um enchimento de negro de fumo, a selecção do negro de fumo dependerá largamente da utilização pretendida dos produtos concentrados de elastómero. Opcionalmente, o enchimento de negro de fumo também pode incluir qualquer material que possa ser suspendido e fornecido à zona de mistura de acordo com os princípios aqui descritos. Os enchimentos particulados adequados adicionais incluem, por exemplo, enchimentos condutores, enchimentos reforçantes, enchimentos compreendendo fibras curtas (tipicamente possuindo um factor de forma L/D inferior a 40), flocos, etc. Assim, os enchimentos particulados ilustrativos que podem ser utilizados na produção de concentrados de elastómero de acordo com os métodos e equipamento aqui descritos, são negro de fumo, sílica fumada, sílica precipitada, negro de

fumo revestido, negros de fumo quimicamente funcionalizados, tais como aqueles que possuem grupos orgânicos ligados e negro de fumo tratado com silício, quer sozinho quer em combinação uns com os outros. Os negros de fumo quimicamente funcionalizados adequados incluem os descritos no Pedido Internacional Nº PCT/US95/16194 (WO9618688), cuja descrição é aqui incorporada por referência. No negro de fumo tratado com silício, uma espécie contendo silício tal como um óxido ou carboneto de silício, é distribuída através de pelo menos uma parte do agregado de negro de fumo como uma parte intrínseca do negro de fumo. Os negros de fumo convencionais existem na forma de agregados, em que cada agregado consiste de uma única fase, a qual é carbono. Esta fase pode existir na forma de uma cristalite grafítica e/ou carbono amorfo, e é geralmente uma mistura das duas formas. Como discutido noutra parte deste documento, os agregados de negro de fumo podem ser modificados depositando espécies contendo silício, tal como sílica, em pelo menos uma parte da superfície dos agregados de negro de fumo. O resultado pode ser descrito como negros de fumo revestidos com silício. Os materiais aqui descritos como negros de fumo tratados com silício não são agregados de negro de fumo que foram revestidos ou modificados de outro modo, mas representam efectivamente um tipo diferente de agregado. Nos negros de fumo tratados com silício, os agregados contêm duas fases. Uma fase é carbono, o qual continuará a estar presente como cristalite grafítica e/ou carbono amorfo, enquanto a segunda fase é sílica (e possivelmente outras espécies contendo silício). Deste modo, a fase de espécies contendo silício do negro de fumo tratado com silício é uma parte intrínseca do agregado; ela está distribuída ao longo de

pelo menos uma parte do agregado. Entender-se-á que os agregados de fases múltiplas são muito diferentes dos negros de fumo revestidos com sílica mencionados acima, os quais consistem de agregados de negro de fumo de fase única, pré-formados possuindo espécies contendo silício depositadas na sua superfície. Estes negros de fumo podem ser de superfície tratada para colocar uma funcionalidade de sílica na superfície do negro de fumo agregado. Neste processo, um agregado existente é tratado de modo a depositar ou aplicar um revestimento de sílica (bem como possivelmente de outras espécies contendo silício) em pelo menos uma parte da superfície do agregado. Por exemplo, pode utilizar-se uma solução aquosa de silicato de sódio para depositar sílica amorfa na superfície dos agregados de negro de fumo numa pasta aquosa a pH elevado, tal como 6 ou maior, como discutido na Publicação Japonesa Pública Não Examinada (Kokai) Nº 63-63755. Mais especificamente, o negro de fumo pode ser dispersado em água para se obter uma pasta consistindo, por exemplo, de cerca de 5% em peso de negro de fumo e 95% em peso de água. A pasta é aquecida a uma temperatura superior a cerca de 70°C, tal como a 85-95°C e o pH ajustado acima de 6, tal como numa gama de 10-11, com uma solução alcalina. Faz-se uma preparação separada de silicato de sódio, contendo a quantidade de sílica que é desejada para ser depositada no negro de fumo, e uma solução ácida para trazer a solução de silicato de sódio até um pH neutro. As soluções de silicato de sódio e ácido são adicionadas gota a gota à pasta, a qual é mantida no seu valor de pH inicial com solução ácida ou alcalina, consoante apropriado. A temperatura da solução também é mantida. Uma velocidade sugerida para a adição da solução de silicato de sódio consiste em calibrar a adição gota a

gota para adicionar cerca de 3 porcento em peso de +acido silícico, em relação à quantidade total de negro de fumo, por hora. A pasta deveria ser agitada durante a adição, e após a sua conclusão durante vários minutos (tal como 30) até algumas horas (isto é, 2-3). Ao contrário, os negros de fumo tratados com silício podem ser obtidos fabricando negro de fumo na presença de compostos contendo silício volatilizável. Estes negros de fumo são preferencialmente produzidos num reactor de negro de fumo de fornalha modular ou "em fases" possuindo uma zona de combustão seguida de uma zona de diâmetro convergente, uma zona de injecção de alimentação com diâmetro restrito e uma zona de reacção. Uma zona de desactivação está localizada a jusante da zona de reacção. Tipicamente, um fluido de desactivação, geralmente água, é pulverizado na corrente de partículas de negro de fumo formadas de novo que se movem da zona de reacção. Ao produzir o negro de fumo tratado com silício, o composto contendo silício volatilizável supramencionado é introduzido no reactor de negro de fumo num ponto a montante da zona de desactivação. Os compostos úteis são compostos volatilizáveis às temperaturas do reactor de negro de fumo. Os exemplos incluem, mas não se limitam a, silicatos tais como ortosilicato de tetraetoxilo (TEDS) e ortosilicato de tetrametoxilo, silanos tais como, tetraclorossilano e triclorometilsilano; e polímeros de silicone voláteis tais como octametilciclotetrassiloxano (OMTS). O caudal do composto volatilizável determinará a percentagem em peso de silício no negro de fumo tratado. A percentagem em peso de silício no negro de fumo tratado varia tipicamente de cerca de 0,1 porcento a 25 porcento, preferencialmente cerca de 0,5 porcento até cerca de 10 porcento, e mais preferencialmente cerca de 2 porcento até

cerca de 6 porcento. O composto volatilizável pode ser pré-misturado com a solução-mãe de alimentação formadora de negro de fumo e introduzido com a solução-mãe de alimentação na zona de reacção. Alternativamente, o composto volatilizável pode ser introduzido separadamente na zona de reacção, quer a montante quer a jusante do ponto de injecção da solução-mãe de alimentação.

Como assinalado acima podem ser utilizados aditivos e, a este respeito, esperar-se-á que sejam úteis agentes de condensação úteis para condensar a sílica ou negro de fumo com os negros de fumo tratados com silício. Os negros de fumo e um grande número de enchimento particulados adequados encontram-se comercialmente disponíveis e são conhecidos do especialista na técnica.

A selecção do enchimento particulado ou mistura de enchimentos particulados dependerá grandemente da utilização pretendida dos produtos concentrados de elastómero. Como aqui utilizado, enchimento particulado pode incluir qualquer material o qual pode ser suspendido e fornecido à zona de mistura de acordo com os princípios aqui descritos. Os enchimentos particulados adequado incluem, por exemplo, enchimentos condutores, enchimentos reforçantes, enchimentos compreendendo fibras curtas (tipicamente possuindo um factor de forma L/D inferior a 40), flocos, etc. Além do negro de fumo e enchimentos de tipo sílica mencionados acima, os enchimentos podem ser constituídos de argila, vidro, polímero, tal como fibra de aramida, etc. Estará dentro da aptidão dos especialistas na técnica seleccionar enchimentos particulados adequados para serem utilizados no método e equipamento aqui descritos

dado o benefício da presente descrição, e espera-se que qualquer enchimento adequado para ser utilizado nas composições de elastómero possam ser incorporados nos compósitos elastómeros utilizando os ensinamentos da actual descrição. Evidentemente, também podem ser utilizadas misturas dos vários enchimentos particulados aqui discutidos.

As formas de realização preferidas da invenção consistentes com a Fig. 1 são especialmente bem adaptadas para a preparação de fluido de enchimento particulado compreendendo pastas aquosas de negro de fumo. De acordo com princípios conhecidos, entender-se-á que os negros de fumo possuindo menor área superficial por unidade de peso têm de ser utilizados em maior concentração na pasta de particulado para se conseguir a mesma eficácia de coagulação do que concentrações menores de negro de fumo possuindo maior área superficial por unidade de peso. O tanque de mistura agitado 18 recebe água e negro de fumo, por exemplo, opcionalmente negro de fumo em pastilhas, para preparar uma mistura inicial fluida. Essa mistura fluida passa através da abertura de descarga 20 para a linha de fluido 22 munida com meios de bombagem 24, tal como uma bomba de diafragma ou semelhantes. A linha 28 transfere mistura fluida para o moinho coloidal 32, ou alternativamente uma conduta trituradora ou semelhantes, através da abertura de entrada 30. O negro de fumo é dispersado no líquido portador aquoso para formar um fluido de dispersão o qual é feito passar através de uma abertura de saída 31 e linha de fluido 33 para um homogeneizador 34. São proporcionados meios de bombagem 36, preferencialmente compreendendo uma bomba de cavidade progressiva ou

semelhantes na linha 33. O homogeneizador 34 dispersa de modo mais fino o negro de fumo no líquido portador para formar a pasta de negro de fumo a qual é fornecida à zona de mistura do reactor de produto coagulado 14. Este possui uma abertura de entrada 37 em comunicação de fluido com a linha 33 do moinho coloidal 32. O homogeneizador 34 pode compreender preferencialmente, por exemplo, um sistema Microfluidizer® comercialmente disponível de Microfluidics International Corporation (Newton, Massachusetts, EUA). Também são adequados modelos homogeneizadores tais como os modelos das Séries MS18, MS45 e MC120 de homogeneizadores disponíveis de APV Homogenizer Division de APV Gaulin, Inc. (Wilmington, Massachusetts, EUA). Outros homogeneizadores adequados são comercialmente disponíveis e tornar-se-ão evidentes para os especialistas na técnica dado o benefício da presente descrição. Tipicamente, o negro de fumo em água preparado de acordo com o sistema descrito acima terá pelo menos de cerca de 90% de aglomerados inferiores a cerca de 30 mícrones, mais preferencialmente pelo menos de cerca de 90% de aglomerados inferiores a cerca de 20 mícrones de tamanho. Preferencialmente, o negro de fumo é quebrado até um tamanho médio de 5 - 15 mícrones, por exemplo, cerca de 9 mícrones. A porta de saída 38 transfere a pasta de negro de fumo do homogeneizador para a zona de mistura através da linha de alimentação 16. A pasta pode atingir 68948 a 103427 kPa (10 000 a 15 000 psi) no passo do homogeneizador e sair do homogeneizador a cerca de 4137kPa (600 psi) ou mais. Preferencialmente é utilizado um teor elevado de negro de fumo para reduzir a tarefa de remover o excesso de água ou outro veículo. Tipicamente é preferido cerca de 10 até 30 porcento em peso de negro de fumo. Os especialistas na técnica reconhecerão, dado o benefício desta descrição,

que o teor de negro de fumo (em percentagem em peso) da pasta e o caudal da pasta para a zona de mistura deverão ser coordenados com o caudal de borracha natural de látex para a zona de mistura para se conseguir um teor de negro de fumo desejado (em phr) no concentrado. O teor de negro de fumo será seleccionado de acordo com princípios conhecidos para se conseguir características e propriedades de desempenho do material adequadas para a aplicação pretendida do produto. Tipicamente, por exemplo, são utilizados negros de fumo com um valor de CTAB de 10 ou mais em quantidade suficiente para se atingir um teor de negro de fumo no concentrado de pelo menos de cerca de 30 phr.

A pasta é preferencialmente utilizada na produção de concentrado imediatamente depois de ter sido preparada. As condutas de fluido que transportam a pasta e quaisquer tanques de armazenagem opcionais e semelhantes deverão estabelecer ou manter condições que conservem consideravelmente a dispersão do negro de fumo na pasta. Isto é, deverá ser evitada ou reduzida a reaglomeração ou deposição considerável do enchimento particulado na pasta na medida do razoavelmente praticável. Preferencialmente todas as linhas de fluxo, por exemplo, são lisas, com interligações linha a linha lisas. Opcionalmente, é utilizado um acumulador entre o homogeneizador e a zona de mistura para reduzir flutuações na pressão ou velocidade de uma pasta na ponta do bocal de pasta na zona de mistura.

O fluido de borracha natural de látex ou outro fluido de elastómero de látex transferido para a zona de mistura via a linha de alimentação 12 e a pasta de negro de fumo

fornecida à zona de mistura via a linha de alimentação 16 sob parâmetros de processo adequados como discutidos acima, podem produzir um novo compósito elastómero, especificamente, concentrados de elastómero granulado. Também podem ser proporcionados meios para incorporar vários aditivos nos concentrados de elastómero. Um fluido de aditivo compreendendo um ou mais aditivos pode ser fornecido à zona de mistura como uma corrente de alimentação separada. Um ou mais aditivos também podem ser pré-misturados, se adequado, com a pasta de negro de fumo ou, mais tipicamente, com o fluido de elastómero de látex. Também podem ser misturados aditivos no concentrado numa fase posterior, por exemplo, por técnicas de mistura a seco. Um grande número de aditivos são bem conhecidos dos especialistas na técnica e incluem, por exemplo, antioxidantes, antiozonizantes, plastificantes, auxiliares de processamento (por exemplo, polímeros líquidos, óleos e semelhantes), resinas, retardantes de chama, óleos de diluição, lubrificantes e uma mistura de qualquer um deles. A utilização geral e selecção de tais aditivos são bem conhecidas do especialista na técnica. A sua utilização no sistema aqui descrito será prontamente compreendida com o benefício da presente descrição. De acordo com determinadas formas de realização alternativas, também pode ser incorporado de um modo semelhante um agente de vulcanização para produzir um compósito elastómero vulcanizável o qual pode ser referido como um composto base vulcanizável.

A montagem zona de mistura/zona de produto coagulado é discutida em mais pormenor abaixo. Os concentrados de elastómero granulado é transferido a partir da extremidade de descarga do reactor de produto coagulado 14 para

equipamento de secagem adequado. Na forma de realização preferida da Fig. 1 o granulado de concentrado sofre uma secagem de etapa múltipla. Ele é primeiro feito passar para uma extrusora de drenagem 40 e em seguida através de uma correia transportadora ou simplesmente por gravidade ou outros meios adequados 41 para uma extrusora de secagem 42. Nas formas de realização de rotina preferidas coerentes com o ilustrado na Fig. 1 a produção de concentrado de borracha natural com enchimento de negro de fumo, a operação de drenagem/ secagem reduzirão tipicamente o teor de água para cerca de 0 até 1 porcento em peso, mais preferencialmente 0,0 até 0,5 porcento em peso. Os secadores adequados são bem conhecidos e estão comercialmente disponíveis, incluindo por exemplo, secadores extrusores, secadores de leito fluidizado, secadores de ar quente ou outros secadores de estufa, e semelhantes, tal como o French Mills disponível de French Oil Machinery Co., (Piqua, Ohio, EUA).

O granulado de concentrado seco da extrusora de secagem 42 é transportado por uma correia transportadora de arrefecimento 44 até uma embaladora 46. A embaladora é uma particularidade vantajosa, opcional do equipamento da Fig. 1, em que o granulado de concentrado seco é prensado dentro de uma câmara em blocos comprimidos de forma estável ou semelhantes. Tipicamente, quantidades de 11,3 a 34,0 kg (25 a 75 libras) dos concentrados de elastómero são comprimidas em blocos ou fardos para transporte, processamento adicional, etc. Alternativamente, o produto é proporcionado como pastilhas, por exemplo, cortando o granulado.

As dimensões e características de concepção particulares do reactor de produto coagulado 14, incluindo da montagem da

zona de mistura/zona de produto coagulado, adequadas para uma forma de realização de acordo com a Fig. 1, dependerão em parte de factores de concepção tais como a capacidade de débito desejada, a selecção de materiais a serem processados, etc. Uma forma de realização preferida é ilustrada na Fig. 2 em que um reactor de produto coagulado 48 tem uma cabeça de mistura 50 ligada a uma zona de produto coagulado 52 com um vedante impermeável a fluidos na junta 54. A Fig. 2 ilustra esquematicamente um primeiro subsistema 56 para fornecer o elastómero de látex à zona de mistura, o subsistema 57 para fornecer a pasta de negro de fumo ou outro fluido de enchimento particulado à zona de mistura e o subsistema 58 para fornecer um fluido de aditivo opcional, ar pressurizado, etc. à zona de mistura. A cabeça de mistura 50 é vista como tendo três canais de alimentação 60, 61, 62. O canal de alimentação 60 é proporcionado para o fluido de borracha natural de látex e o canal de alimentação 62 é proporcionado para alimentação directa de gás e/ou fluido de aditivo. Em relação às formas de realização preferidas que utilizam injecção directa de aditivos é conseguida uma vantagem significativa em relação a aditivos de hidrocarboneto ou, duma maneira mais geral, aditivos não miscíveis com água. Embora seja bem conhecida a utilização de intermediários de emulsão para criar emulsões de aditivo adequadas para pré-misturar com um elastómero de látex, as formas de realização preferidas de acordo com a presente descrição que utilizam injecção directa de aditivos podem eliminar não só a necessidade de intermediários de emulsões, mas também equipamento tais como tanques, equipamento de dispersão, etc. anteriormente utilizados na formação de emulsões. Podem ser, por conseguinte, conseguidas reduções no custo de fabrico e

complexidade. Como se discute mais abaixo, o canal de alimentação 61 através do qual é fornecida a pasta à zona de mistura é preferencialmente coaxial com a zona de mistura e a zona de produto coagulado do reactor de produto coagulado. Embora seja mostrado apenas um único canal de alimentação para receber o fluido de elastómero de látex, pode estar organizado um número qualquer de canais de alimentação em torno do canal de alimentação central através do qual a pasta é fornecida à zona de mistura. Assim, por exemplo, na forma de realização da Fig. 2 poderia ser proporcionado um quarto canal de alimentação através do qual seria fornecido ar ambiente ou ar ou outro gás sob pressão elevada à zona de mistura. O ar pressurizado pode ser injectado de modo semelhante com a pasta através do canal de alimentação axial central 61. Os canais de alimentação auxiliares podem ser temporaria ou permanentemente selados quando não estão a ser utilizados.

A zona de produto coagulado 52 do reactor de produto coagulado 48 é vista como tendo uma primeira parte 64 possuindo um comprimento axial o qual pode ser seleccionado dependendo dos objectivos de concepção para a aplicação particular pretendida. Opcionalmente, a zona de produto coagulado pode ter uma área da secção transversal constante ao longo de todo ou quase todo o seu comprimento axial. Assim, por exemplo, o reactor de produto coagulado pode definir um canal de fluxo tubular direito, simples da zona de mistura até à extremidade de descarga. No entanto, preferencialmente, pelas razões discutidas acima e como visto na forma de realização preferida ilustrada nos desenhos, a área da secção transversal da zona de produto coagulado 52 aumenta progressivamente desde a extremidade

de entrada 66 até à extremidade de descarga 68. Mais especificamente, a área da secção transversal aumenta na direcção longitudinal desde a extremidade de entrada até à extremidade de descarga. Na forma de realização da Fig. 2, a zona de produto coagulado aumenta progressivamente em termos de área da secção transversal no sentido de que ela aumenta continuamente após uma parte de secção transversal constante 64. As referências ao diâmetro e área da secção transversal do reactor de produto coagulado (ou, mais propriamente, a zona de produto coagulado definida dentro do reactor de produto coagulado) e outros componentes, a menos que indicado de outro modo destinam-se a significar a área da secção transversal da passagem de fluxo aberta e o diâmetro interno dessa passagem de fluxo.

O compósito elastómero, especificamente, elastómero de látex coagulado na forma de granulado de concentrado 72, é vista como sendo descarregada do reactor de produto coagulado 48 através de uma derivação 70. A derivação 70 é uma conduta ajustável ligada ao reactor de produto coagulado na extremidade de descarga 68. Ela é ajustável de modo a passar selectivamente os concentrados de elastómero granulado 72 para qualquer um de vários sítios receptores diferentes. Esta característica facilita vantajosamente a remoção do granulado de concentrado da corrente de produto, por exemplo, para ensaio ou no início da corrida de produção quando uma instabilidade inicial do processo pode resultar temporariamente em produto inferior. Além disso, a derivação proporciona flexibilidade de concepção para dirigir o produto do reactor de produto coagulado para trajectórias diferentes de pós-processamento. De acordo com a forma de realização preferida da Fig. 1, o granulado de

concentrado 72 a ser descarregado do reactor de produto coagulado 48 através da derivação 70 é visto a ser recebido por um secador 40.

A dimensão da secção transversal do reactor de produto coagulado 48 é vista como aumentando num ângulo global a entre a extremidade de entrada 66 e a extremidade de descarga 68. O ângulo a é maior do que 0° e em formas de realização preferidas é inferior a 45°, mais preferencialmente inferior a 15°, muito preferencialmente de 0,5° até 5°. O ângulo a é visto a ser um meio ângulo, no sentido de que ele é medido a partir do eixo longitudinal central da zona de produto coagulado para um ponto A na circunferência exterior da zona de produto coagulado na extremidade do reactor de produto coagulado. A este respeito, deverá entender-se que a área da secção transversal da parte a montante do reactor de produto coagulado, isto é, a parte próxima da extremidade de entrada 66, aumenta preferencialmente de modo suficientemente lento para se conseguir a quase moldagem do produto coagulado de acordo com os princípios discutidos acima. Um ângulo de expansão demasiado largo da zona de produto coagulado pode resultar em concentrados de elastómero que não são produzidos numa forma granulada desejada de glóbulos ou vermes e simplesmente na pulverização de produto coagulado através do reactor. O aumento demasiado lento do diâmetro interno do reactor de produto coagulado pode resultar, em determinadas formas de realização, no retorno ou obstrução das alimentações e produto reaccional na cabeça de mistura. Numa parte a jusante da zona de produto coagulado, em que o látex foi substancialmente coagulado e o fluxo se tornou

essencialmente um fluxo de tipo tampão, a zona de produto coagulado pode prolongar-se com ou sem aumento na área da secção transversal. Assim, a referência aqui a zona de produto coagulado nas formas de realização preferidas que têm uma área da secção transversal progressivamente crescente deverá ser entendida como referindo-se principalmente àquela parte da zona de produto coagulado em que o fluxo não é essencialmente um fluxo de tipo tampão.

A área da secção transversal da zona de produto coagulado (isto é, pelo menos a parte a montante daquela, como discutido imediatamente acima) pode aumentar de um modo por passos, em vez de um modo contínuo ilustrada na forma de realização da Fig. 2. Na forma de realização ilustrada na Fig. 3, um sistema de fluxo contínuo de produção de concentrados de elastómero de acordo com o método e equipamento aqui descritos, é vista como incluindo uma montagem de cabeça de mistura/zona de produto coagulado em que a área da secção transversal da zona de produto coagulado aumenta de um modo por passos. Preferencialmente, as secções individuais da zona de produto coagulado numa tal forma de realização por passos têm uma ligação boa com as secções adjacentes. Isto é, elas combinam-se para formar uma superfície de zona de produto coagulado geralmente contínua e lisa, por oposição, por exemplo, a um aumento forte ou instantâneo do diâmetro de uma secção para a seguinte. A zona de produto coagulado da Fig. 3 aumenta em três passos, pelo que existem quatro secções diferentes ou subzonas 74 - 77. De modo coerente com os princípios de concepção discutidos imediatamente acima, a área da secção transversal da zona de produto coagulado 53 aumenta da extremidade de entrada 66 para o ponto A na extremidade de

descarga 68 num ângulo global que atinge o controlo de fluxo necessário na parte a montante do reactor de produto coagulado. A primeira secção 74 pode ser considerada como incluindo (a) a parte de diâmetro constante da cabeça de mistura 50 imediatamente a jusante da zona de mistura, e (b) a parte do mesmo ou de diâmetro semelhante ali àquela na junta 54 na extremidade de entrada 66. Esta primeira secção tem uma secção transversal de diâmetro constante D_1 e uma dimensão axial ou comprimento L_1. Nesta primeira secção 74 o comprimento L_1 deveria ser maior do que três vezes o diâmetro D, mais preferencialmente maior do que cinco vezes D_1 e muito preferencialmente de cerca de 12 até 18 vezes D_1. Tipicamente, esta secção terá um comprimento de cerca de quinze vezes D_1. Cada secção subsequente tem preferencialmente uma dimensão constante da secção transversal e uma área da secção transversal aproximadamente dupla da secção precedente (isto é, a montante). Assim, por exemplo, a secção 75 tem uma dimensão de secção transversal constante e uma área de secção transversal a qual é dupla da secção 74. De modo semelhante, a área da secção transversal da secção 76 é dupla da secção 75, e a área da secção transversal da secção 77 é dupla da secção 76. Em cada uma das secções 75 – 77, o comprimento é preferencialmente maior do que três vezes o seu diâmetro, mais preferencialmente cerca de três até sete vezes o seu diâmetro e geralmente cerca de cinco vezes o seu diâmetro. Assim, por exemplo, na secção 76 a dimensão longitudinal L_3 é preferencialmente de cerca de cinco vezes o seu diâmetro D_3.

Uma montagem de cabeça de mistura e zona de produto coagulado correspondente à forma de realização da Fig. 3 é

mostrada na Fig. 4 parcialmente em corte transversal. A cabeça de mistura 50 está integrada com o prolongamento da zona de produto coagulado 53 através da junção 54. Ela define uma zona de mistura em que canais de alimentação múltiplos 60, 61, 62 formam uma junção, com um canal alongado, essencialmente cilíndrico 80 essencialmente coaxial com a parte da zona de produto coagulado com o prolongamento 53. Reconhecer-se-á que não é essencial para a operatividade do método e equipamento aqui descritos definir com exactidão os limites da zona de mistura e/ou zona de produto coagulado. É possível um grande número de variações na concepção da área de junção dos canais de fluxo, como será evidente para os especialistas na técnica dado o benefício da presente descrição. A este respeito, como uma directriz geralmente preferida, nas formas de realização do tipo ilustrado na Fig. 4, por exemplo, uma ponta de pasta 67 está geralmente a montante do início da parte cilíndrica 80, estando aproximadamente centrado longitudinalmente na junção dos canais de alimentação. Preferencialmente, nessas formas de realização, a área da secção transversal mínima definida pelo cone imaginário a partir da ponta de pasta 67 para o perímetro circunferencial no início da parte cilíndrica 80 é vantajosamente maior do que, ou pelo menos igual à, área da secção transversal do canal de alimentação de látex 60. Preferencialmente, tanto o canal 80 como pelo menos a parte a montante da zona de produto coagulado em que existe turbulência de fluxo antes da coagulação essencialmente completa do elastómero de látex, têm uma secção transversal circular.

Os meios para fornecer a pasta de negro de fumo ou outro fluido de enchimento particulado é vista como compreendendo um tubo de alimentação 82 que se prolonga de modo essencialmente coaxial com a câmara de mistura para uma abertura ou ponta do bocal de pasta 67 o qual está aberto para a zona de produto coagulado. Esta é uma característica extremamente vantajosa das formas de realização preferidas aqui discutidas. A pasta de negro de fumo, como assinalado acima, é fornecida à zona de mistura a uma velocidade muito elevada em relação à velocidade de alimentação do látex, e o arranjo axial do tubo de alimentação de diâmetro estreito 82 resulta no desenvolvimento excelente de turbulência do fluxo. Preferencialmente, o diâmetro D_m do canal 80 (o qual, como assinalado acima, é de um modo preferido essencialmente igual ao diâmetro D_1 da parte imediatamente procedente da secção 74 da zona de produto coagulado) é pelo menos duas vezes o diâmetro interno do tubo de alimentação de pasta 82, mais preferencialmente cerca de quatro até oito vezes o diâmetro do tubo de alimentação 82, tipicamente cerca de sete até oito vezes esse diâmetro. O tubo de alimentação 82 é visto a formar um vedante impermeável a fluidos com o porto de entrada 83 na extremidade a montante do canal de alimentação 61 da cabeça de mistura 50. O diâmetro do tubo de alimentação axial 82 é determinado em grande medida pelo caudal volumétrico e velocidade axial da pasta requeridos à medida que ela passa através de uma ponta do bocal de pasta 67 para a câmara de mistura. O volume e velocidade correctos ou requeridos podem ser prontamente determinados pelos especialistas na técnica dado o benefício desta descrição e será uma função, em parte, da concentração e escolha dos materiais. As formas de realização tal como as ilustradas e descritas

aqui, em que o tubo de alimentação para a pasta de negro de fumo é amovível, proporcionam a flexibilidade desejada no fabrico de composições concentradas diferentes em alturas diferentes. O tubo de alimentação utilizado numa corrida de produção pode ser retirado e substituído por um tubo de diâmetro maior ou menos apropriado para a produção subsequente. Em relação à pressão e velocidade às quais a pasta sai do tubo de alimentação, pode referir-se como sendo um fluxo pulverizado ou jacto para a zona de mistura. Isto deverá ser entendido como significando, em pelo menos determinadas formas de realização, a injecção de alta velocidade da pasta para uma área já consideravelmente preenchida com fluido. Assim, aquele é um fluxo pulverizado no sentido da sua distribuição imediata assim que passa através de uma ponta do bocal de pasta, e não necessariamente no sentido de gotículas de material em voo livre numa trajectória de distribuição simples.

Os canais de alimentação adicionais 60 e 62 são vistos a formar uma junção 84, 85, respectivamente, com o canal de alimentação 60 e o canal a jusante 80 num ângulo b. O ângulo b pode em muitas formas de realização ter um valor maior do 0° até inferior a 180°. Tipicamente, b pode ser, por exemplo, de 30° - 90°. É desejável evitar uma pressão negativa, isto é, cavitação do fluido de látex à medida que ele é arrastado pela pasta a alta velocidade que sai da ponta do bocal de pasta 67, uma vez que isto pode provocar desvantajosamente mistura inconsistente levando a um produto concentrado inconsistente. Pode injectar-se ou fornecer-se de outro modo ar ou outro gás à zona de mistura para ajudar a eliminar qualquer vácuo. Além disso é desejável uma linha de alimentação prolongada para a

borracha natural de látex que conduz ao porto de entrada 86 do canal de alimentação 60 para actuar como um reservatório de fluido de látex. Na forma de realização preferida da Fig. 4, o canal de alimentação de látex 60 intersecta a zona de mistura adjacente à ponta do bocal de pasta 67. No entanto, alternativamente o canal de alimentação de látex pode intersectar o canal de mistura a montante ou a jusante da ponta do bocal de pasta 67.

A pasta de negro de fumo ou outro fluido de enchimento particulado é tipicamente fornecido ao tubo de alimentação 82 a uma pressão superior a cerca de 2668 kPa (manómetro) (300 psig) tal como cerca de 3447 a 34474 kPa (manómetro) (500 a 5000 psig), por exemplo cerca de 6895 kPa (manómetro) (1000 psig). Preferencialmente, a pasta líquida é fornecida à zona de mistura através de uma ponta do bocal de pasta 67 a uma velocidade superior a 30,5 ms^{-1} (100 pés por segundo), preferencialmente cerca de 30,5 a 244 ms^{-1} (100 até cerca de 800 pés por segundo), mais preferencialmente cerca de 61,0 a 152 ms^{-1} (200 até 500 pés por segundo), por exemplo, cerca de 107 ms^{-1} (650 pés por segundo). As setas 51 na Fig. 4 representam a direcção geral do fluxo de elastómero de látex e materiais de alimentação auxiliares através dos canais de alimentação 60 e 62 para o canal 80 abaixo da ponta do bocal de pasta 67. Assim, a pasta e fluidos de látex são fornecidos à zona de misturas a velocidades de corrente de alimentação muito diferentes, de acordo com os números descritos acima. Embora não se pretenda ficar restringido pela teoria, presentemente entende-se que a alimentação diferencial atinge condições de cisalhamento do látex na zona de

mistura que conduzem a uma boa macro-dispersão e coagulação.

Uma forma de realização preferida alternativa é ilustrada nas Fig. 5 e 6 em que o único tubo de alimentação axial 82 na forma de realização da Fig. 4 é substituído por tubos de alimentação múltiplos que se prolongam axialmente 90 - 92. Pode ser utilizado ainda um número maior tubos de alimentação, por exemplo, até cerca de 6 ou 8 tubos de alimentação que se prolongam axialmente. Vantajosamente é conseguida flexibilidade de produção utilizando tubos de alimentação diferentes de diâmetro diferente para a produção de formulações diferentes. De igual modo, podem ser utilizados simultaneamente tubos de alimentação múltiplos para se conseguir uma boa turbulência de fluxo dentro da zona de mistura e da zona de produto coagulado do reactor de produto coagulado.

Uma forma de realização alternativa da cabeça de mistura é ilustrada na Fig. 7. A cabeça de mistura 150 é vista a definir uma zona de mistura 179. Um canal de alimentação axial 161 recebe um tubo de alimentação 182 adaptado para fornecer pasta de negro de fumo ou outro fluido de enchimento particulado a velocidade elevada à câmara de mistura 179. Pode observar-se que o orifício central no tubo de alimentação 182 termina na ponta do bocal de pasta 167. Uma zona de bocal de diâmetro constante 168 está imediatamente a montante da ponta do bocal de pasta 167, que leva a uma área de orifício maior 169. Preferencialmente a dimensão axial da zona 168 é cerca de 2 a 6, por exemplo cerca de 5, vezes o seu diâmetro. Um segundo canal de alimentação 160 forma uma junção 184 com a

zona de mistura 179 a um ângulo de 90° para fornecer o fluido de elastómero de látex à zona de mistura. O diâmetro da secção transversal do canal de alimentação de fluido de látex 160 é consideravelmente maior do que o diâmetro da secção transversal da ponta do bocal de pasta 167 e da zona 168. Sem pretender ficar restringido pela teoria, julga-se que o alongamento axial da zona de bocal 168, acoplado à secção de orifício de diâmetro alargado a montante da zona do bocal, proporciona estabilidade vantajosa no fluxo de pasta através do tubo de alimentação 182 para a zona de mistura 179. Constata-se que o diâmetro interno do tubo de alimentação 182 funciona bem dentro de um chanfro de 20°, isto é, área cónica 169 que se expande na direcção a montante a cerca de um ângulo de 20°. A jusante da zona de mistura 179 encontra-se uma zona prolongada de produto coagulado. Coerentemente com os princípios discutidos acima, essa zona de produto coagulado tem de ser apenas marginalmente alongada. Isto é, a sua dimensão axial tem de ser apenas marginalmente maior do que o seu diâmetro. No entanto, preferencialmente, utiliza-se uma zona de produto coagulado progressivamente alargada.

Como discutido acima, a coagulação do concentrado de elastómero está consideravelmente completa na ou antes da extremidade do reactor de produto coagulado. Isto é, a coagulação ocorre dentro da zona de produto coagulado do reactor de produto coagulado sem a necessidade de adicionar uma corrente de solução coagulante ou semelhantes. Isto não exclui a possibilidade de que ocorra alguma coagulação inicial na zona de mistura. Para este efeito a zona de mistura pode ser considerada uma parte prolongada da zona de produto coagulado. De igual modo, a referência a

coagulação essencialmente completa antes do concentrado de elastómero deixar o reactor de produto coagulado não pretende excluir a possibilidade de processamento subsequente e passos de tratamento posteriores, para qualquer um dos vários fins apropriados à utilização pretendida do produto final. A este respeito, coagulação essencialmente completa nas formas de realização preferidas do método novo aqui descrito utilizando borracha de natural de látex significa que se encontra coagulado pelo menos de cerca de 95 porcento em peso do hidrocarboneto de borracha do látex é coagulado, mais preferencialmente pelo menos de cerca de 97 porcento em peso e muito preferencialmente pelo menos de cerca de 99 porcento em peso.

O método e equipamento aqui divulgado e descrito produzem compósitos elastómeros possuindo propriedades físicas e características de desempenho excelentes. Os novos compósitos elastómeros da presente invenção incluem composições concentradas produzidas pelos métodos e equipamento acima descritos, bem como compostos intermediários e produtos acabados feitos dessas composições concentradas. De forma notável, os concentrados de elastómero podem ser produzidos utilizando borracha natural de látex (concentrado de látex ou látex em bruto), juntamente com vários tipos de enchimento de negro de fumo, possuindo propriedades físicas e características de desempenho excelentes. Os negros de fumo actualmente muito utilizados comercialmente para aplicações tal como a banda de rodagem de pneus foram utilizados com sucesso, assim como os negros de fumo considerados até à data inadequados para utilização comercial em equipamento e métodos de produção conhecidos. Os inadequados devido à sua área

superficial elevada e estrutura baixa tornando-os impraticáveis para se conseguirem níveis aceitáveis de macro-dispersão aos níveis de carga de rotina para o negro de fumo e/ou para conservar a massa molecular do elastómero são extremamente preferidos para as composições concentradas de elastómero aqui descritas. Constatou-se que tais compósitos elastómeros têm uma dispersão excelente do negro de fumo na borracha natural, juntamente com uma boa conservação da massa molecular da borracha natural. Além disso, estes resultados vantajosos foram conseguidos sem a necessidade de um passo de coagulação envolvendo um tanque ou corrente de tratamento de solução ácida ou outro coagulante. Assim, não só podem ser evitados o custo e complexidade desses tratamentos com coagulante, como também a necessidade de manusear correntes de efluente de tais operações.

As técnicas de mastigação a seco anteriormente conhecidas não conseguiam atingir uma dispersão homogénea de tais enchimentos sem uma degradação significativa na massa molecular e, por conseguinte, não podiam produzir as novas composições concentradas de borracha natural feitas de acordo com determinadas formas de realização preferidas da presente invenção. A este respeito são descritos novos compósitos elastómeros possuindo excelente macro-dispersão do negro de fumo na borracha natural, até mesmo dos negros de fumo possuindo uma relação da estrutura relativamente à área superficial DBPA:CTAB inferior a 1,2 e até mesmo inferior a 1,0, com massa molecular elevada da borracha natural. As técnicas de mistura conhecidas no passado não atingiam uma tal macro-dispersão excelente do negro de fumo sem degradação significativa da massa molecular da borracha

natural e, consequentemente, não produziam as composições concentradas novas e outros compósitos elastómeros da presente invenção. As novas composições concentradas de elastómero preferidas de acordo com esta descrição, possuindo níveis de macro-distribuição do negro de fumo que não podiam ser anteriormente alcançados, podem ser utilizadas no lugar doa concentrados possuindo má macro-dispersão anteriormente conhecidos. Assim, o concentrado aqui descrito pode ser incorporado em compostos vulcanizados de acordo com técnicas conhecidas. Estes novos compostos vulcanizados estão presentes em formas de realização preferidas que têm características físicas e propriedades de desempenho geralmente comparáveis, e nalguns casos significativamente melhores, do que aquelas de compostos vulcanizados, de outro modo comparáveis, compreendendo concentrado de má macro-dispersão. Os concentrado podem ser produzidos de acordo com a presente invenção, contudo, com menor tempo de mistura, menor consumo de energia e/ou outras economias de custos.

Particularmente em relação a determinadas formas de realização preferidas, o concentrado de borracha natural de látex e de enchimento de negro de fumo podem ser produzidos possuindo características físicas e propriedades de desempenho excelentes. É conseguida uma macro-dispersão excelente do negro de fumo, até mesmo utilizando negros de fumo de área superficial excepcionalmente elevada e estrutura baixa, sem o grau de degradação da borracha natural que poderia ser provocado pela mastigação a seco durante um período de tempo suficiente e a níveis de intensidade suficiente para se conseguir o mesmo grau de dispersão do negro de fumo. São especialmente vantajosas a

este respeito as novas composições concentradas de borracha natural em que é conseguido um grau de dispersão elevado, utilizando negros de fumo possuindo uma relação da estrutura relativamente à área superficial, DBPA: CTAB inferior a 1,2 e até mesmo inferior a 1,0. Como aqui utilizado, a estrutura do negro de fumo pode ser medida como o valor de adsorção de ftalato de dibutilo (DBPA), exprimido como centímetros cúbicos de DBPA por 100 grama de negro de fumo, segundo o procedimento descrito na ASTM D2414. A área superficial do negro de fumo pode ser medida como CTAB exprimida como metros quadrados por grama de negro de fumo, segundo o procedimento descrito na ASTM D3765-85. É conseguido num novo concentrado de borracha natural possuindo, desse modo, combinações de características físicas tais como distribuição de massa molecular e níveis de dispersão de enchimento que não podiam ser obtidas até à data, e/ou que incorporam enchimentos inadequados até à data tal como negro de fumo de área superficial extraordinariamente elevada e estrutura baixa. A qualidade de dispersão do concentrado de borracha natural produzido de acordo com os métodos e equipamento aqui descritos pode ser demonstrada por referência às características bem conhecidas de MM_{sol} (média ponderal) e macro-dispersão. Especificamente, o nível de macro-dispersão no concentrado produzido de acordo com formas de realização preferidas é significativamente melhor do que no concentrado de MM_{sol} aproximadamente igual produzido utilizando mastigação a seco. De forma muito notável, a qualidade de dispersão destas formas de realização preferidas não dependem significativamente da morfologia do enchimento de negro de fumo. Reconhecer-se-á que outros factores que afectam o nível de dispersão realizável

utilizando o método e equipamento aqui descritos, incluem a concentração de negro de fumo na pasta, a energia total fornecida à pasta e a entrada de energia durante a mistura das correntes de fluido, etc.

A qualidade da macro-dispersão do negro de fumo no concentrado de borracha natural aqui descrito é significativamente melhor do que em concentrados anteriormente conhecidos de $\mathbf{MM_{sol}}$ (média ponderal) aproximadamente igual. Nalgumas formas de realização preferidas dos novos compósitos elastómeros é conseguida uma distribuição excelente do negro de fumo com $\mathbf{MM_{sol}}$ aproximadamente iguais à da borracha natural no látex em estado bruto, (por exemplo, aproximadamente 1 000 000) uma condição que não era anteriormente conseguida. A vantagem da qualidade da dispersão é especialmente significativa nas formas de realização preferidas supramencionadas utilizando negro de fumo com estrutura baixa e área superficial elevada, por exemplo, DBPA inferior a 110cc/100g, CTAB maior do que 45 a 65 m^2/g, e DBPA:CTAB inferior a 1,2 e preferencialmente inferior a 1,0.

EXEMPLOS

Procedimentos de Ensaio

Utilizou-se os procedimentos de ensaio seguintes nos exemplos e comparações apresentadas abaixo.

1. **Borracha Ligada**: Pesa-se uma amostra com 0,5 g ± 025 g de peso e coloca-se em 100 mL de tolueno num balão selado e armazenado à temperatura ambiente durante aproximadamente 24 horas. O tolueno é em seguida substituído por 100 mL de tolueno fresco e o balão é conservado durante 4 dias. A

amostra é em seguida retirada do solvente e seca ao ar numa hote à temperatura ambiente durante 24 horas. Em seguida, a amostra é ainda seca numa estufa de vácuo à temperatura ambiente durante 24 horas. A amostra é em seguida pesada e a borracha ligada é calculada a partir dos dados de perda de massa.

2. **MM_{sol}:** Como utilizado nesta descrição e nas reivindicações, MM_{sol} refere-se à massa molecular média ponderal da parte coloidal da borracha natural. Seguiram-se técnicas de GPC correntes para medição da massa molecular de acordo com o seguinte:

2.1 Duas colunas de 10 μm 10^6 Å, uma coluna de 10 μm 500Å e uma coluna de leito misto de 10μm do Polymer Laboratories, UK.

2.2 Detecção de UV a 215nm.

2.3 Solvente: Tetra-hidrofurano (THF)

2.4 Concentração, nominalmente 2 mg/mL em THF.

2.5 As amostras são deixadas dissolver em THF durante 3 dias, estabilizadas com BHT.

2.6 As soluções são centrifugadas para separar qualquer gel e o sobrenadante é injectado na coluna.

2.7 **Preparação de Amostras** A preparação da amostra é concebida para preparar concentrações de colóides na gama de 0,5 a 0,05 porcento em peso para proporcionar uma boa

resposta do detector para medição exacta da distribuição de massa molecular. Dependendo da carga de enchimento, o peso da amostra é ajustado de acordo com a fórmula seguinte:

peso amostra = (100 + carga de enchimento (phr))*20/100 mg ± 2 mg

As amostras são colocadas em frascos protegidos do UV e dissolvidas em 4 mL de tetra-hidrofurano estabilizado (THF) contendo 0,02% de hidroxitolueno butilado (BHT) durante três dias. O sobrenadante do passo de dissolução, contendo principalmente a parte coloidal, é transferido para tubos de centrífuga em Teflon e centrifugados numa centrífuga Avanti 30 (Beckman) durante 60 minutos a 26 000 rotações por minuto (correspondente a uma força máxima de campo de 57 500 g). A esta força de campo, uma grande parte da fase de gel sedimenta deixando um sobrenadante isento de gel. Esta solução isenta de gel é diluída a 1:5, utilizando novamente THF estabilizado. Nesta altura, as amostras são transferidas para frascos de GPC e colocados dentro de um Amostrador automático Waters 717 (Waters Corporation, Milford, Massachusetts, EUA) na preparação para o ensaio de GPC.

Determinação da Massa Molecular Em seguida é determinada a massa molecular média ponderal da parte coloidal MM_{sol}. Utilizando o software Millenium (disponível de Waters Corporation, Milford, Massachusetts, EUA) é definida uma linha de base utilizando um modo de vale a vale dentro de incrementos temporais de 15 e 35 minutos. Este incremento temporal é apropriado para o conjunto de colunas descrito acima no parágrafo 2.1 com o caudal de fase móvel ajustado a 0,75 mL/min. Uma vez estabelecida uma linha de base

razoável pode determinar-se a distribuição. O tempo de eluição é convertido em massa molecular. São preparadas soluções de poliestireno a partir de padrões comercialmente disponíveis (EasiCal: Polymer Laboratories, U.K.) contendo uma série de massas moleculares com distribuições muito estreitas. A conversão da massa molecular de poliestireno em equivalentes de massa molecular de poliisopreno baseia-se no método de calibração universal de Benoit e colaboradores. O raio hidrodinâmico é proporcional ao produto da massa molecular vezes a viscosidade intrínseca. Depois de converter as massas moleculares de poliestireno em equivalentes de poliisopreno, a curva de calibração relaciona a massa molecular absoluta com o tempo de eluição. Os padrões são analisados em condições idênticas às amostras e os padrões são integrados para atribuir a massa molecular apropriada a um dado tempo de eluição, com base no melhor ajuste dos dados dos padrões. Assim que a distribuição com base no tempo é adequadamente convertida em massa molecular, as médias de massa molecular apropriadas são calculadas pelo software Millenium da Waters.

3. Viscosidade de Mooney: Seguiu-se procedimentos correntes para ML (1+4) a 100°C.

4. Condições de Vulcanização da Amostra de Ensaio: Os espécimes de ensaio são vulcanizados a 150°C durante os períodos de tempo indicados abaixo:

4.1 Folha para tracção: 20 min.

4.2 Resiliência: 23 min.

4.3 Dureza: 23 min.

4.4 Aquecimento interno acumulado: 25 min.

5. Dispersão: Utiliza-se o método do Gráfico de Dispersão de Cabot com avaliação subjectiva de microfotografias ópticas a 50×. (Método ASTM D2663).

6. Deformação por fadiga: Testado segundo BS903:A2 e ISO 37.

7. Dureza: Testado segundo ISO 48 (1994), temperatura 23°C.

8. Resiliência: Testado segundo BS903:A8 (1990), Método A, temperatura 23°C (espécime de ensaio em disco moldado de 8 mm).

9. Aquecimento interno acumulado: Testado segundo ASTM D623, Método A.

9.1 Temperatura inicial: 23 °C

9.2 Carga estática: 10,9 kg (24 lbs).

9.3 Curso: 0,522cm (0,225 polegadas)

9.4 Frequência: 30 Hz.

9.5 Ensaio durante 30 minutos.

10. **Tangente δ**: Medida em Rheometrics® modelo RDS II. Os valores indicados são máximos de varrimentos de deformação. Varrimentos de deformação a 0°, 30°, e 60°C, 1 Hz, e 0,1% até 60% de deformação.

11. **Resistência à propagação de fissuras**: Medido segundo a ASTM D3629-94

Exemplo A

Foi produzido um concentrado de elastómero de acordo com a presente invenção. Especificamente, foi produzido um

concentrado de elastómero compreendendo borracha natural de látex em bruto corrente da Malásia com 52,5 phr de enchimento consistindo de negro de fumo de tipo comercial N234 disponível de Cabot Corporation. As propriedades da borracha natural de látex em bruto são proporcionadas no Quadro 1 abaixo.

Quadro 1 Propriedades da Borracha natural de Látex

Aditivos	% de Borracha Seca	% Total de Sólidos	% Cinzas	Azoto ppm	Ácidos Gordos Voláteis	ML(1+4) a 100 °C
0,15% HNS[a] 0,3% NH_3, ZnO, TMTD[b]	28,4	34,2	0,38	0,366	0,052	68
a. HNS: sulfato neutro de hidroxilamina, estabilizante da viscosidade de Mooney.						
b. ZnO/TMTD: utilizado para conservação biológica, tipicamente 0,025% de mistura a 1:1.						

A formulação de composto completa é descrita no Quadro 2 abaixo, e é representativa de uma banda de rodagem de um pneu de camião comercial que se sabe ter resistência excelente à inversão durante a vulcanização.

Quadro 2 Formulação de Concentrado

Ingrediente	**Partes em peso**
Borracha	100
Negro de fumo	52,5
ZnO	4,0
Ácido esteárico	2,0
6PPD (antioxidante)	2,0
Protector solar Melhorado (cera)	2,0
Ennerflex 74 (óleo aromático)	3,0
Total	165,5

O equipamento de produção de concentrados de elastómero foi essencialmente idêntico ao equipamento descrito acima em relação às Fig. 1 e 7 dos desenhos. A ponta do bocal de pasta (ver referência N° 167 na Fig. 7) tinha 0,0991 cm

(0,039 polegadas) de diâmetro com uma zona (ver referência Nº 168 na Fig. 7) possuindo um comprimento axial de 0,508 cm (0,2 polegadas). A zona de produto coagulado tinha 0,478 cm (0,188 polegadas) de diâmetro e tinha 2,50 cm (0,985 polegadas) de comprimento axial de diâmetro constante entre a zona de mistura e a sua extremidade de descarga. A preparação do concentrado é descrita em mais pormenor imediatamente a seguir.

1. **Preparação da Pasta de Negro de Fumo**. Sacos de negro de fumo foram misturados com água desionizada num tanque de pasta de negro de fumo munido com um agitador. O agitador partiu as pastilhas em fragmentos e formando-se uma pasta em bruto com 12,5% em peso de negro de fumo. Durante o funcionamento, esta pasta foi continuamente bombeada por uma bomba de ar de diafragma para um moinho coloidal para dispersão inicial. A pasta foi em seguida fornecida por uma bomba de cavidade progressiva a um homogeneizador, especificamente, um homogeneizador modelo M3 de APV Gaulin, Inc. O homogeneizador produziu uma pasta finamente triturada. O caudal da pasta do homogeneizador para a zona de mistura foi ajustado pela velocidade do homogeneizador, actuando o homogeneizador como uma bomba de deslocamento de pressão positiva elevada. O caudal da pasta foi monitorizado com um fluxímetro de massa Micromotion®. A pasta de negro de fumo foi fornecida ao homogeneizador a uma pressão que vai desde 345 até 690 kPa (manómetro) (60 até 100 psig) e a pressão de homogeneização foi ajustada a 27579 kPa (manómetro) (4000 psig), pelo que a pasta foi introduzida como um jacto para a zona de mistura a um caudal de 1,86 até 2,00 kg mn^{-1} (4,1 a 4,4 lb/min) e a uma velocidade de cerca de 39,6 ms^{-1} (130 ft/s).

2. **Fornecimento de Látex**. O látex foi carregado para um tanque de alimentação pressurizado de 0,379 m^3 (100 galões). Adicionou-se emulsão antioxidante ao látex antes de carregar. Adicionou-se antioxidantes consistindo de 0,3 phr de fosfito de trisnonilfenilo (TNPP) e 0,4 phr de Santoflex® 134 (mistura de alquil-aril p-fenileno). Cada um dos antioxidantes foi preparado como uma emulsão a 15% em peso utilizando 3 partes de oleato de potássio por 100 partes de antioxidante juntamente com hidróxido de potássio para ajustar a emulsão a um pH de aproximadamente 10. De igual modo foram adicionados 3 phr de óleo de diluição. Utilizou-se pressão de ar 352 KPa (manómetro) (51 psig) para deslocar o látex do tanque de alimentação para a zona de mistura do reactor de produto coagulado. O caudal de látex foi de 1,45 a 1,54 kg min-1 (3,2 a 3,4 lbs/min) e cerca de 1,16 ms^{-1} (3,8 pés por segundo) e foi automaticamente medido e controlado com um fluxímetro de massa Micromotion® e uma válvula de pressão de tubo de borracha. A carga de negro de fumo desejada de 52,5 phr foi obtida mantendo uma proporção apropriada da velocidade de alimentação de látex em relação à velocidade de alimentação da pasta de negro de fumo.

3. **Mistura de Negro de Fumo e Látex**. A pasta de negro de fumo e o látex foram misturados arrastando o látex para a pasta de negro de fumo. Durante o arrastamento, o negro de fumo foi intimamente misturado no látex e a mistura foi coagulada. "Vermes" esponjosos húmidos, macios de produto coagulado saíram do reactor de produto coagulado.

4. **Drenagem**. O granulado húmido descarregado do reactor de produto coagulado tinha cerca de 79% de água. O granulado

húmido foi drenado até cerca de 5 a 10% de humidade com a extrusora de drenagem (The French Oil Mill Machinery Company; 8,89 cm (3 in.) de diâmetro). Na extrusora, o granulado húmido foi prensado e a água expelida por pressão do granulado e através de um cilindro com ranhuras da extrusora.

5. **Secagem & Arrefecimento**. O granulado drenado caiu para uma segunda extrusora onde foi novamente prensado e aquecido. A água foi eliminada rapidamente após expulsão do granulado através de uma placa molde da extrusora. A temperatura de saída do produto foi de aproximadamente 149°C (300°F) e o teor de humidade era de cerca de 0,5 a 1% em peso. O granulado quente, seco foi rapidamente arrefecido (aproximadamente 20 segundos) até cerca de 37,8°C (100°F) por uma correia transportadora vibradora de ar forçado. O granulado seco resultante tinha cerca de 66% em peso de sólidos de borracha e cerca de 33% em peso de negro de fumo.

Exemplo B

Um concentrado de controlo foi preparado por mastigação a seco. O controlo utilizou a mesma formulação que no Exemplo A (ver Quadro 2 acima), excepto que a borracha natural era SMR 10 em vez de látex. Aquele foi preparado por pré-mastigação da borracha numa misturadora de OOC Banbury (aproximadamente 3 kg) a 50 rpm utilizando 10 phr de negro de fumo. A pré-mastigação foi realizada durante aproximadamente 3 min até um total de 800 MJ/m^3.

Comparações do Exemplo A e Exemplo B

O concentrado do Exemplo A e o concentrado de controlo do Exemplo B foram formulados numa operação de mistura em duas etapas numa misturadora OOC Banbury (aproximadamente 3 kg). O Quadro 3 abaixo descreve o programa de mistura da primeira etapa. Pode observar-se que o concentrado do Exemplo A seguiu um programa de mistura modificado.

Quadro 3 Programa de Mistura da Etapa 1

Tempo (min)	**Exemplo A**	**Exemplo B Controlo de Mistura a Seco**
0,0	Todos os ingredientes	Borracha Pré-mastigada
0,5		Negro de fumo e Óleo
1,0	Varrimento	
1,5		Ingredientes Remanescentes
2,0		
2,5		Varrimento
3,0		
X	eliminar a aprox. 700 MJ/m^3	eliminar a aprox. 1 000 MJ/m^3

Numa segunda etapa foram adicionados os agentes de vulcanização listados no Quadro 4 abaixo com um ciclo de mistura adicional de 500 MJ/m^3.

Quadro 4 Adição de Agente de Vulcanização na Etapa Final

Ingrediente	**Partes em peso**
Composto da etapa 1	165,5
Goodyear Winstay 100 (antioxidante)	1,0
TBBS (acelerador de enxofre)	1,8
Enxofre	1,0
Total	169,3

Assim, a energia do misturador Banbury para a formulação do concentrado do Exemplo A foi de cerca de 53% da energia de mistura Banbury necessária para a pré-mastigação e

formulação do material controlo do Exemplo B. Apesar da entrada de energia reduzida, constatou-se que o material do Exemplo A tinha uma macro-dispersão muito boa e a massa molecular (média ponderal) da sua parte coloidal MM_{sol} foi consideravelmente superior à do controlo. Estes dados estão resumidos no Quadro 5 abaixo.

Quadro 5 Dados de Formulação e Vulcanização

Amostra	**Energia de Mistura (MJ/m^3)**				**ML (1+4, 100 ºC)**		**MM**
	Pré-Mastigada	Etapa 1	Final	Total	Etapa 1	Final	média pond.
Exemplo A	0	694	500	1,194	102	72	444 900
Exemplo B	800	965	500	2,265	92	67	327 000

Os resultados de ensaio adicionais para o Exemplo A vulcanizado (não envelhecido) e material de controlo são descritos no Quadro 6 abaixo.

Quadro 6 Dados Adicionais de Ensaio

Amostra	**Dureza**	**Módulo 100% (MPa)**	**Módulo 300% (MPa)**	**Tracção (MPa)**
Exemplo A	71	2,82	16,2	28,7
Exemplo B	72	3,12	16,2	28,5

Amostra	**alongamento na ruptura (%)**	**Resiliência (%)**	**Aquecimento interno acumulado (ºC)**	**Tangente Delta Máx.**		
				60 ºC	**30 ºC**	**0 ºC**
Exemplo A	526	56,5	70,5	0,203	0,240	0,290
Exemplo B	511	57,6	76,5	0,206	0,236	0,286

Exemplo C

O concentrado de elastómero foi produziu de acordo com a presente invenção. Especificamente, foi produzido um concentrado de elastómero compreendendo borracha natural de

látex em bruto corrente da Malásia com 55 phr de enchimento consistindo de negro de fumo de tipo comercial Regal® 660 disponível de Cabot Corporation. A formulação de composto (excluindo aditivos secundários do látex corrente) é descrita no Quadro 7 abaixo.

Quadro 7 Formulação de Concentrado

Ingrediente	Partes em peso
Borracha	100
Negro de fumo	55
Santoflex 134 (antioxidante)	0,4
TNPP (antioxidante)	0,3
Total	155,7

O equipamento de produção de concentrados de elastómero era essencialmente idêntico ao equipamento descrito acima com referência às Fig. 1, 3 e 7 dos desenhos. A ponta do bocal de pasta (ver referência Nº 167 na Fig. 7) tinha 0,0635 cm (0,025 polegadas) de diâmetro com uma zona (ver referência Nº 168 na Fig. 7) possuindo um comprimento axial de 0,508 cm (0,2 polegadas). A zona de produto coagulado (ver Nº 53 na Fig. 3) incluía uma primeira parte de 0,478 cm (0,188 polegadas) de diâmetro e aproximadamente 2,50 cm (0,985 polegadas) de comprimento axial (encontrando-se parcialmente dentro da cabeça de mistura e parcialmente dentro do prolongamento selado naquele); uma segunda parte de 0,676 cm (0,266 polegadas) de diâmetro e 4,06 cm (1,6 polegadas) de comprimento axial; uma terceira parte de 0,955 cm (0,376 polegadas) de diâmetro e 5,73 cm (2,256 polegadas) de comprimento axial; e uma quarta parte de 1,35 cm (532 polegadas) de diâmetro e 8,10 cm (3,190 polegadas) de comprimento axial. Além disso, existem interligações carenadas axialmente curtas entre as partes mencionadas. A

preparação do concentrado é descrita em mais pormenor imediatamente a seguir.

1. **Preparação da Pasta de Negro de Fumo**. Sacos de negro de fumo foram misturados com água desionizada num tanque de pasta de negro de fumo munido com um agitador. O agitador partiu as pastilhas em fragmentos e formando-se uma pasta em bruto com 14,9% em peso de negro de fumo. A pasta em bruto foi recirculada utilizando um triturador de conduta. Durante o funcionamento, esta pasta foi continuamente bombeada por uma bomba de ar de diafragma para um moinho coloidal para dispersão inicial. A pasta foi em seguida fornecida por uma bomba de cavidade progressiva a um homogeneizador, especificamente, Microfluidizador Modelo M210 da Microfluidics International Corporation para pressurização e cisalhamento, para produzir uma pasta finamente triturada. O caudal da pasta do microfluidizador para a zona de mistura foi ajustado pela velocidade do microfluidizador, actuando o microfluidizador como uma bomba de deslocamento de pressão positiva elevada. O caudal de pasta foi monitorizado com um fluxímetro de massa Micromotion®. A pasta de negro de fumo foi fornecida ao microfluidizador a uma pressão de cerca de 896 kPa (manómetro) (130 psig) e a pressão de saída foi ajustada a 20,7 MPa (manómetro) (3000 psig) para um acumulador ajustado a 3,10 MPa (manómetro) (450 psig) de pressão de saída, pelo que a pasta foi introduzida como um jacto para a zona de mistura a um caudal de cerca de 1,77 kg m^{-1} (3,9 lb/min) e a uma velocidade de cerca de 91,4 ms^{-1} (300 ft/s).

2. **Fornecimento de Látex**. O látex foi transferido para um tanque, especificamente, um tambor de alimentação de 0,208 m^3 (55 galões). Adicionou-se emulsão antioxidante ao látex antes de carregar. Foram adicionados antioxidantes consistindo de 0,3 phr de fosfito de trisnonilfenilo (TNPP) e 0,4 phr de Santoplex® 134 (mistura de alquil-aril p-fenileno). Cada um dos antioxidantes foi preparado como uma emulsão a 40% em peso utilizando 4 partes de oleato de potássio por 100 partes de antioxidante juntamente com hidróxido de potássio para ajustar a emulsão a um pH de aproximadamente 10. Utilizou-se uma bomba peristáltica para deslocar o látex do tanque de alimentação para a zona de mistura do reactor de produto coagulado. O caudal de látex foi de 1,45 a 1,50 kg min^{-1} (3,2 a 3,3 lbs/min) e cerca de 1,19 ms^{-1} (3,9 pés por segundo) e foi medido com um fluxímetro de massa Endress + Hauser (Greenwood, Indiana, EUA). A carga de negro de fumo desejada de 55 phr foi obtida mantendo uma proporção apropriada da velocidade de alimentação de látex em relação à velocidade de alimentação da pasta de negro de fumo.

3. **Mistura de Negro de Fumo e Látex**. A pasta de negro de fumo e de látex foram misturados arrastando o látex para a pasta de negro de fumo. Durante o arrastamento, o negro de fumo foi intimamente misturado no látex e a mistura coagulada. "Vermes" esponjosos húmidos, macios de produto coagulado saíram do reactor de produto coagulado.

4. **Drenagem**. O granulado húmido descarregado do reactor de produto coagulado tinha cerca de 78% de água. O granulado húmido foi drenado até cerca de 12 a 13% de humidade com uma extrusora de drenagem (The French Oil Mill Machinery

Company; 8,89 cm (3 in.) de diâmetro). Na extrusora, o granulado húmido foi prensado e a água expelida por pressão do granulado e através de um cilindro com ranhuras da extrusora.

5. **Secagem & Arrefecimento**. O granulado drenado caiu para uma segunda extrusora onde foi novamente prensado e aquecido. A água foi eliminada rapidamente após expulsão do granulado através de uma placa molde da extrusora. A temperatura de saída do produto foi de aproximadamente 138°C a 188°C (280°F a 370°F) e o teor de humidade era de cerca de 0,3 a 0,4 em peso. O granulado quente, seco foi rapidamente arrefecido (aproximadamente 20 segundos) até cerca de 37,8°C (100°F) por uma correia transportadora vibradora de ar forçado.

Exemplos D e E

Dois concentrados de controlo de mistura a seco foram preparados por mastigação a seco. Os controlos utilizaram a mesma formulação que no Exemplo C (ver Quadro 7 acima), excepto que no Exemplo D a borracha era RSS 1 NR em vez de látex. No Exemplo E a borracha era SMR 10 NR. Cada um foi preparado por pré-mastigação da borracha numa misturadora BR Banbury. A borracha do Exemplo D foi mastigada a 118 rpm durante 10 minutos. A borracha do Exemplo E foi mastigada a 77 rpm durante 4 minutos.

Comparação dos Exemplos C, D e E

O concentrado do Exemplo C e os dois concentrados de controlo do Exemplo D e E foram formulados numa misturadora BR Banbury. O Quadro 8 abaixo estabelece os programas de formulação.

Quadro 8 Programas de Formulação

Concentrado	Pré-Mastigação	Mistura Etapa 1	Mistura Etapa 2 (Final)
Exemplo C	Não	Não	Banbury 77 rpm, 4,5 min.
Exemplo D	misturadora BR Banbury 118 rpm, 10 min.	misturadora BR Banbury 77 rpm, 3 min.	BR Banbury 77 rpm, 4,5 min.
Exemplo E	misturadora BR Banbury 77 rpm, 4 min.	misturadora BR Banbury 77 rpm, 8 min.	BR Banbury 77 rpm, 4,5 min.

A formulação da composição é dada no Quadro 9 abaixo

Quadro 9 Adição do Agente de Vulcanização Etapa II

Ingrediente	**Partes em peso**
Concentrado do Exemplo 4 ou Mistura Seca da Etapa 1 do Exemplo 5 ou 6 155	155
Azo 66 (óxido de zinco) 4,0	4,0
Hystrene 5016 (ácido esteárico) 2,0	2,0
Santoflex 13 (antioxidante) 2,0	2,0
Protector Solar Melhorado (cera) 2,0	2,0
Wingstay 100 (antioxidante) 1,0	1,0
Santocure NS (acelerador de enxofre) 1,8	1,8
Enxofre 1,0	1,0
Total:	168,8

Todos os três compostos apresentaram boa vulcanização com inversão mínima. Apesar da entrada mínima de energia, constatou-se que o material do Exemplo C tinha uma macro-dispersão significativamente melhor do que os controlos de mistura seca e a massa molecular (média ponderal) da sua parte coloidal MM_{sol} eram consideravelmente superiores do que os dos controlos. Estes dados estão resumidos no Quadro 10 abaixo.

Quadro 10 Propriedades do Concentrado e Composto

	Exemplo C	**Exemplo D**	**Exemplo E**
Propriedades do Concentrado			
Viscosidade de Mooney ML(1+4) a 100ºC	125	124	126
Borracha Ligada (%)	50	32	44
MM sol (✖10^{-4})	0,678	0,466	0,463
Percentagem de área Não Dispersada (D%)	0,12	1,48	2,82
Propriedades do Composto			
Dureza	62	65	62
Módulo 100% (psi) MPa	(239) 1,65	(315) 2,17	(270) 1,86
Módulo 300% (psi) MPa	(1087) 1,50	(1262) 8,70	(1216) 8,38
Resistência à tracção (psi) MPa	(4462) 30,8	(4099) 28,3	(4344) 30,0
Alongamento, %	675	591	600
Tangente delta Max. A 60ºC (varrimento de deformação)	0,189	0,237	0,184
Velocidade de propagação de fissuras (cm/por milhão de ciclos)	0,8	5,0	5,8

Exemplos e Comparações Adicionais

Compósitos elastómeros extremamente preferidos de acordo com a presente invenção foram produzidos de acordo com o método e equipamento descritos acima. Em particular, foram preparadas novas composições concentradas de borracha natural de látex e enchimento de negro de fumo, possuindo níveis de macro-dispersão e/ou massa molecular da borracha natural significativamente melhores do que as encontradas em composições conhecidas preparadas do mesmo ou de materiais de partida semelhantes. A Fig. 8 mostra a área superficial e estrutura de vários enchimentos de negro de fumos utilizados nestas composições concentradas preferidas, especificamente, são mostrados a área

superficial CTAB exprimida como metros quadrados por grama de negro de fumo pela ASTM D3765-85 e o valor de absorção de ftalato de dibutilo (DBPA) exprimido como centímetros cúbicos de DBP por cem grama de negro de fumo pela ASTM D2414. A Fig. 8 está dividida em três regiões diferentes de negros de fumo. A região I contém negros de fumo possuindo estrutura menor e área superficial maior, sendo os mais difíceis de dispersar na borracha natural e outros elastómeros utilizando técnicas de mistura a seco tradicionais. Assim, os negros de fumo da Região I não são utilizados comercialmente de modo tão disseminado como os outros negros de fumo. As composições concentradas e vulcanizadas de elastómeros feitos com negros de fumo da Região I utilizando técnicas de mistura a seco tradicionais têm má macro-dispersão e tipicamente MM_{sol} mais baixos. Os negros de fumo da Região II têm estrutura maior do que os da Região I. Tipicamente, eles atingem uma dispersão razoavelmente boa na borracha natural para pneus de veículos e semelhantes se submetidos a uma mistura a seco prolongada pelo que a MM_{sol} da borracha natural é significativamente degradada. Os negros de fumo da Região III da Fig. 8 têm áreas superficiais menores em relação à sua estrutura. Por conseguinte, eles têm sido utilizados com dispersão aceitável na borracha natural via mistura a seco, mas mais uma vez, com degradação indesejável da MM_{sol}. A dispersão dos negros de fumo de todas as três regiões da Fig. 8, especificamente, a macro-dispersão, é significativamente melhorada nos compósitos elastómeros aqui descritos e podem ser obtidas borrachas naturais com MM_{sol} significativamente maiores de acordo com formas de realização preferidas.

Amostras de Controlo 1 - 443

Foram preparadas amostras de controlo de concentrado por mistura a seco de acordo com os procedimentos seguintes, para efeitos de comparação dos compósitos elastómeros da presente invenção.

1. Mastigação de Borracha Natural

A fim de produzir concentrados secos com uma gama lata de massa molecular, fardos de borracha natural comercial (RSS1, SMR CV, e SMR 10) foram pré-mastigados numa misturadora BR Banbury utilizando as condições seguintes (factor de enchimento: 0,75):

Quadro 11 Condições de Mastigação da Borracha natural

Código de Amostra	Mastigação	Velocidade do Rotor (rpm)	Água de arrefecimento	Tempo de mastigação (min.)
M1	Não			
M2	Sim	77	Ligada	4
M3	Sim	118	Ligada	6
M4	Sim	118	Ligada	10

2. Mistura de Negro de Fumo com Borracha Pré-mastigada Natural

A fim de preparar concentrados secos de borracha natural com níveis diferentes de qualidade de macro-dispersão foram utilizados os seguintes procedimentos de mistura numa misturadora BR Banbury. O factor de enchimento foi de 0,70. Os ingredientes do concentrado e os procedimentos de mistura são descritos como se segue no Quadro 12.

Quadro 12 Formulação de Concentrado Seco de Borracha Natural

Ingrediente	**phr** (Partes por cem partes de borracha em peso)
Borracha natural	100
Negro de fumo	Ver Quadros Abaixo
Óleo	Ver Quadros Abaixo
Santofex (antioxidante)	0,4
TNPP (antioxidante)	0,3
Procedimentos de Mistura: 0 minutos: Adicionar a borracha pré-mastigada natural (77 rpm, 45 °C) 1 minuto: Adicionar negro de fumo, óleo e antioxidantes	

Foram produzidos níveis diferentes de macro-dispersão por mistura a seco de amostras de borracha natural pré-mastigada M1 a M4 durante tempos de mistura diferentes, como se mostra no Quadro 13, abaixo. Por exemplo, o código de amostra M2D1 no Quadro 13 indica uma amostra de controlo de borracha natural pré-mastigada M2 (ver Quadro 11, acima) misturada durante 10 minutos de acordo com a formulação do Quadro 12.

Quadro 13 Tempos de Mistura

Código de Amostra do Concentrado NR a seco	**NR Pré-Mastigado**	**Tempo de Mistura**
M1D4	M1	4
M1D3	M1	6
M1D2	M1	8
M1D1	M1	10
M2D4	M2	4
M2D3	M2	6
M2D2	M2	8
$M2D_1$	M2	10
M3D4	M3	4
M3D3	M3	6
M3D2	M3	8
$M3D_1$	M3	10
M4D4	M4	4
M4D3	M4	6
M4D2	M4	8
M4D1	M4	10

3. Mistura Final de Amostras de Controlo de Concentrado de Borracha natural

A fim de avaliar o desempenho do composto foram adicionados mais ingredientes às amostras de controlo de concentrados de borracha natural mastigada seca do Quadro 13 de acordo com a formulação mostrada no Quadro 14.

Quadro 14 Ingredientes Adicionais para Mistura Final

Ingrediente	**Quantidade (phr)**
Azo 66 (óxido de zinco)	4,0
Hystere 5016 (ácido esteárico)	2,0
Santoflex 13 (antioxidante)	2,0
Protector solar Melhorado (cera)	2,0
Wingstay 100 (antioxidante)	1,0
Santocure NS (acelerador de enxofre)	1,8
Enxofre	1,0

Os compostos foram vulcanizados de acordo com técnicas de vulcanização correntes a 150°C até pelo menos quase completamente vulcanizado, tipicamente entre 10 e 30 minutos. A este respeito foram utilizados os mesmos ou essencialmente os mesmos procedimentos de mistura, incluindo a formulação dada acima no Quadro 14, para todas as amostras de controlo, bem como todas as amostras de compósitos elastómeros da invenção preparados do modo descrito abaixo (ver "Exemplos de Formas de Realização Preferidas) os quais foram vulcanizados e testados em relação às propriedades do composto e características de desempenho.

Os quadros 15 – 23 seguintes indicam a massa molecular coloidal MM_{sol} e a macro-dispersão D(%) das amostras de controlo I a 443. As amostras são agrupadas nos quadros de acordo com a escolha do negro de fumo. Num dado quadro, as

amostras são agrupadas pela escolha da borracha natural e pela carga de negro de fumo e carga de óleo. Os cabeçalhos do quadro mostram esta informação de acordo com nomenclatura corrente. Assim, por exemplo, o cabeçalho para o Quadro 15 "N330/55phr/0" indica 55phr de negro de fumo N330 sem óleo. Os subcabeçalhos do quadro mostram a escolha da borracha natural. Especificamente, as amostras de controlo 1 até 450 são observadas como sendo feitas de borracha natural de tipo corrente RSS1, SMRCV e SMR10. A descrição técnica destas borrachas naturais está amplamente disponível, tal como no Rubber World Magazine's Blue Book publicado por Lippincott e Peto, Inc. (Akron, Ohio, EUA). A massa molecular MM_{sol} da borracha natural antes de qualquer pré-mastigação (M1) e após as várias quantidades de pré-mastigação (M2-M4) também são mostradas abaixo nos Quadros 15 - 23.

Quadro 15

Código	*N330/55phr/0*					
	RSS1			SMRCV		
	Nº Amostra	*MM_{sol} (K)*	*D(%)*	*Nº Amostra*	*MM_{sol} (K)*	*D(%)*
M1		1300			971	
M2		932			725	
M3		664			596	
M4		485			482	
M1D1	*1*	465	4,24	*17*	426	4,35
M1D2	*2*	571	3,70	*18*	467	3,89
M1D3	*3*	706	4,79	*19*	486	4,86
M1D4	*4*	770	4,52	*20*	535	4,78
M2D1	*5*	445	3,66	*21*	380	2,44
M2D2	*6*	490	2,68	*22*	398	3,71
M2D3	*7*	512	3,68	*23*	433	4,30
M2D4	*8*	581	3,93	*24*	498	5,81
M3D1	*9*	373	1,33	*25*	342	3,79
M3D2	*10*	402	2,50	*26*	358	4,35
M3D3	*11*	407	2,98	*27*	371	5,55
M3D4	*12*	452	3,35	*28*	408	5,01
M4D1	*13*	311	3,63	*29*	311	3,66
M4D2	*14*	337	3,40	*30*	325	5,31
M4D3	*15*	362	5,03	*31*	344	5,91
M4D4	*16*	382	5,23	*32*	369	5,67

Quadro 16

Código	*Black Pearl 800/55phr/0*					
	RSS1			SMRCV		
	Nº Amostra	*MM_{sol} (K)*	*D(%)*	*Nº Amostra*	*MM_{sol} (K)*	*D(%)*
M1		1041			869	
M2		786			662	
M3		663			491	
M4		527			420	
M1D1	*113*	507	12,20	*129*	418	5,15
M1D2	*114*	551	15,10	*130*	482	4,94
M1D3	*115*	700	10,20	*131*	515	6,93
M1D4	*116*	786	5,72	*132*	583	8,74
M2D1	*117*	420	5,65	*133*	403	2,60
M2D2	*118*	441	6,50	*134*	438	2,74
M2D3	*119*	549	7,70	*135*	434	2,83
M2D4	*120*	606	5,88	*136*	530	3,88
M3D1	*121*	387	3,26	*137*	366	2,38
M3D2	*122*	409	2,98	*138*	378	2,83
M3D3	*123*	456	3,61	*139*	399	3,04
M3D4	*124*	483	4,61	*140*	431	2,39
M4D1	*125*	339	2,13	*141*	311	2,22
M4D2	*126*	367	2,23	*142*	332	2,27
M4D3	*127*	360	2,60	*143*	344	2,27
M4D4	*128*	403	1,96	*144*	390	2,73

Quadro 17

Código	*N351/33phr/20phr*		
	RSS1		
	Nº Amostra	*MM_{sol} (K)*	*D(%)*
M1	1300		
M2	803		
M3	601		
M1D1	401	854	2,08
M1D2	402	969	3,41
M1D3	403	1040	3,68
M1D4	404	1130	4,91
M2D1	405	648	1,15
M2D2	406	668	2,16
M2D3	407	675	2,98
M2D4	408	721	4,70
M3D1	409	532	1,10
M3D2	410	537	2,17
M3D3	411	535	2,45
M3D4	412	558	4,06

Quadro 18A

Código	*Regal 250/55phr/0*					
	RSS1			SMRCV		
	N° Amostra	*MM_{sol} (K)*	*D(%)*	*N° Amostra*	*MM_{sol} (K)*	*D(%)*
M1		1332			1023	
M2		896			748	
M3		603			581	
M4		408			504	
M1D1	*33*	585	6,95	*49*	609	1,93
M1D2	*34*	669	8,03	*50*	634	3,29
M1D3	*35*	759	10,5	*51*	681	2,21
M1D4	*36*	896	14,1	*52*	702	4,09
M2D1	*37*	580	2,71	*53*	539	2,14
M2D2	*38*	602	2,61	*54*	569	2,72
M2D3	*39*	631	3,61	*55*	587	4,75
M2D4	*40*	667	5,43	*56*	595	6,25
M3D1	*41*	457	1,53	*57*	466	2,88
M3D2	*42*	476	2,09	*58*	449	3,19
M3D3	*43*	493	2,32	*59*	464	4,53
M3D4	*44*	495	3,54	*60*	500	5,89
M4D1	*45*	372	1,53	*61*	423	2,89
M4D2	*46*	382	2,09	*62*	433	3,42
M4D3	*47*	381	2,32	*63*	437	4,39
M4D4	*48*	403	3,54	*64*	447	4,73

Quadro 18B

Código	*Regal 250/65/0*			*Regal 250/75/0*			*Regal 250/65/10*		
	RSS1			RSS1			RSS1		
	N° Amostra	*MM_{sol} (K)*	*D(%)*	*N° Amostra*	*MM_{sol} (K)*	*D(%)*	*N° Amostra*	*MM_{sol} (K)*	*D(%)*
M1		1138			1138			1138	
M2		901			901			901	
M3		660			660			660	
M4		483			483			483	
M1D1	*65*	570	1,50	*81*	539	2,87	*97*	661	1,89
M1D2	*66*	622	3,25	*82*	624	4,50	*98*	702	2,69
M1D3	*67*	707	7,50	*83*	685	4,17	*99*	741	3,14
M1D4	*68*	788	4,77	*84*	763	14,35	*100*	822	5,24
M2D1	*69*	534	1,62	*85*	484	4,32	*101*	593	0,91
M2D2	*70*	548	4,19	*86*	512	2,96	*102*	572	3,48
M2D3	*71*	585	4,31	*87*	557	4,71	*103*	642	4,23
M2D4	*72*	621	6,21	*88*	605	4,85	*104*	664	5,35
M3D1	*73*	459	3,64	*89*	429	2,27	*105*	507	2,65
M3D2	*74*	469	5,79	*90*	446	2,68	*106*	544	2,96
M3D3	*75*	511	5,30	*91*	466	3,46	*107*	535	3,69
M3D4	*76*	541	9,13	*92*	491	6,22	*108*	524	3,27
M4D1	*77*	380	2,34	*93*	368	2,11	*109*	416	1,85
M4D2	*78*	392	2,86	*94*	372	3,13	*110*	413	3,18
M4D3	*79*	399	4,59	*95*	375	2,92	*111*	418	6,96
M4D4	*80*	395	4,57	*96*	388	2,92	*112*	441	6,46

Quadro 19

Código	*N326/55phr/0*					
	RSS1			SMRCV		
	N° Amostra	*MM_{sol} (K)*	*D(%)*	*N° Amostra*	*MM_{sol} (K)*	*D(%)*
M1		1200			1060	
M2		1030			934	
M3		724			777	
M4		635			644	
M1D1	*145*	550	3,49	*161*	644	1,15
M1D2	*146*	636	3,54	*162*	661	1,32
M1D3	*147*	650	5,89	*163*	697	1,35
M1D4	*148*	724	4,79	*164*	732	2,01
M2D1	*149*	517	3,16	*165*	590	1,50
M2D2	*150*	572	2,41	*166*	621	1,56
M2D3	*151*	613	3,11	*167*	641	2,22
M2D4	*152*	696	4,37	*168*	676	2,31
M3D1	*153*	489	2,78	*169*	551	1,22
M3D2	*154*	521	1,93	*170*	550	1,62
M3D3	*155*	504	3,14	*171*	563	2,06
M3D4	*156*	538	2,81	*172*	578	2,68
M4D1	*157*	415	1,74	*173*	487	1,96
M4D2	*158*	447	2,17	*174*	495	2,22
M4D3	*159*	466	3,13	*175*	505	2,99
M4D4	*160*	469	2,93	*176*	526	3,37

Quadro 20

Código	*N110/55phr/0*					
	RSS1			SMRCV		
	N° Amostra	*MM_{sol} (K)*	*D(%)*	*N° Amostra*	*MM_{sol} (K)*	*D(%)*
M1		937			730	
M2		764			653	
M3		569			541	
M4		449			463	
M1D1	*369*	360	1,24	*385*	334	1,28
M1D2	*370*	426	2,50	*386*	339	1,60
M1D3	*371*	490	2,69	*387*	372	1,42
M1D4	*372*	618	4,68	*388*	413	2,80
M2D1	*373*	340	0,69	*389*	309	0,72
M2D2	*374*	356	0,85	*390*	314	1,17
M2D3	*375*	395	0,90	*391*	342	1,27
M2D4	*376*	433	1,17	*392*	380	2,94
M3D1	*377*	295	0,81	*393*	271	0,94
M3D2	*378*	313	1,27	*394*	292	0,93
M3D3	*379*	333	1,20	*395*	314	1,43
M3D4	*380*	353	1,35	*396*	351	1,77
M4D1	*381*	255	1,12	*397*	260	0,74
M4D2	*382*	269	1,14	*398*	267	0,93
M4D3	*383*	287	1,30	*399*	284	1,49
M4D4	*384*	316	1,67	*400*	297	1,83

Quadro 21(A)

Código	*S6740/55phr/0*		
	RSS1		
	Nº Amostra	*MM_{sol} (K)*	*D(%)*
M1		1080	
M2		837	
M3		724	
M4		532	
M1D1	*412*	515	1,24
M1D2	*413*	556	1,32
M1D3	*414*	633	1,41
M1D4	*415*	732	1,43
M2D1	*416*	433	0,86
M2D2	*417*	451	0,90
M2D3	*418*	495	1,53
M2D4	*419*	542	2,15
M3D1	*420*	405	0,25
M3D2	*421*	418	0,50
M3D3	*422*	447	0,75
M3D4	*423*	469	0,73
M4D1	*424*	371	0,21
M4D2	*425*	387	0,42
M4D3	*426*	382	0,30
M4D4	*427*	396	0,56

Quadro 21(B)

Código	*S6740/55phr/0*		
	RSS1		
	Nº Amostra	*MM_{sol} (K)*	*D(%)*
M1		876	
M2		754	
M3		574	
M4		444	
M1D1	*428*	433	0,25
M1D2	*429*	441	0,36
M1D3	*430*	467	0,34
M1D4	*431*	540	0,84
M2D1	*432*	399	0,35
M2D2	*433*	399	0,41
M2D3	*434*	422	0,62
M2D4	*435*	469	0,44
M3D1	*436*	340	0,44
M3D2	*437*	363	0,81
M3D3	*438*	377	0,89
M3D4	*439*	403	0,86
M4D1	*440*	363	0,65
M4D2	*441*	328	1,05
M4D3	*442*	342	1,52
M4D4	*443*	360	1,99

Quadro 22(A)

Código	*Regal 660/55phr/0*								
	RSS1			SMRCV			SMR10		
	N° Amostra	*MM_{sol} (K)*	*D (%)*	*N° Amostra*	*MM_{sol} (K)*	*D (%)*	*N° Amostra*	*MM_{sol} (K)*	*D (%)*
M1		1110			836			746	
M2		844			709			632	
M3		609			584			492	
M4		522			513			416	
M1D1	*177*	674	8,35	*193*	564	1,87	209	501	9,54
M1D2	*178*	792	7,89	*194*	611	2,50	210	572	6,68
M1D3	*179*	891	8,53	*195*	708	3,08	211	681	7,37
M1D4	*180*	676	7,46	*196*	671	2,31	212	594	7,18
M2D1	*181*	598	8,56	*197*	520	5,28	213	463	2,82
M2D2	*182*	602	3,89	*198*	558	4,85	214	483	4,57
M2D3	*183*	697	6,40	*199*	603	2,88	*215*	565	3,92
M2D4	*184*	659	5,71	*200*	541	4,25	*216*	550	5,68
M3D1	*185*	473	2,03	*201*	486	2,79	*217*	395	2,13
M3D2	*186*	506	1,66	*202*	482	2,76	*218*	393	1,98
M3D3	*187*	562	1,94	*203*	504	3,54	*219*	443	2,49
M3D4	*188*	559	4,33	*204*	526	2,41	*220*	449	1,90
M4D1	*189*	401	2,18	*205*	415	3,16	*221*	335	1,49
M4D2	*190*	426	1,72	*206*	418	2,92	*222*	345	1,71
M4D3	*191*	466	1,48	*207*	446	2,80	*223*	363	1,78
M4D4	*192*	449	3,57	*208*	465	3,13	*224*	374	2,35

Quadro 22(B)

Código	*Regal 660/45/0*			*Regal 660/65/0*			*Regal 660/65/10*		
	RSS1			RSS1			RSS1		
	N° Amostra	*MM_{sol} (K)*	*D (%)*	*N° Amostra*	*MM_{sol} (K)*	*D (%)*	*N° Amostra*	*MM_{sol} (K)*	*D (%)*
M1		1245			1245			1245	
M2		876			876			876	
M3		625			625			625	
M4		482			482			482	
M1D1	*225*	646	3,45	*241*	563	14,55	*257*	639	1,63
M1D2	*226*	697	3,04	*242*	638	14,09	*258*	699	3,55
M1D3	*227*	762	7,70	*243*	691	13,64	*259*	814	5,44
M1D4	*228*	830	6,75	*244*	790	11,26	*260*	764	11,25
M2D1	*229*	574	4,79	*245*	469	5,88	*261*	572	2,77
M2D2	*230*	589	3,02	*246*	507	7,31	*262*	580	4,39
M2D3	*231*	636	6,41	*247*	558	9,72	*263*	610	5,51
M2D4	*232*	675	6,55	*248*	543	10,59	*264*	638	7,29
M3D1	*233*	471	2,66	*249*	420	5,48	*265*	474	4,10
M3D2	*234*	481	5,17	*250*	426	6,97	*266*	485	5,72
M3D3	*235*	510	7,78	*251*	468	8,81	*267*	502	6,24
M3D4	*236*	518	7,89	*252*	471	9,55	*268*	495	7,13
M4D1	*237*	388	3,20	*253*	335	5,19	*269*	390	5,02
M4D2	*238*	392	5,65	*254*	344	6,06	*270*	365	5,88
M4D3	*239*	397	5,14	*255*	344	5,59	*271*	410	7,45
M4D4	*240*	403	7,54	*256*	361	8,54	*272*	388	7,59

Quadro 23(A)

Código	*N234/55phr/0*								
	RSS1			SMRCV			SMR10		
	N° Amostra	MM_{sol} *(K)*	*D (%)*	*N° Amostra*	MM_{sol} *(K)*	*D (%)*	*N° Amostra*	MM_{sol} *(K)*	*D (%)*
M1		1060			845			743	
M2		811			712			621	
M3		595			577			445	
M4		466			477			388	
M1D1	273	350	1,88	289	312	0,61	305	325	0,78
M1D2	274	476	3,40	290	317	0,64	306	363	1,66
M1D3	275	459	2,70	291	361	1,03	307	400	1,89
M1D4	276	665	2,70	292	419	1,56	308	459	1,73
M2D1	277	323	0,40	293	304	0,76	309	294	0,54
M2D2	278	371	0,73	294	306	0,72	310	321	1,24
M2D3	279	398	0,74	295	318	0,74	311	354	1,28
M2D4	280	464	1,42	296	357	1,30	312	363	1,39
M3D1	281	278	0,47	297	260	0,53	313	260	0,69
M3D2	282	304	0,83	298	272	0,65	314	268	0,48
M3D3	283	323	0,82	299	295	0,58	315	289	1,38
M3D4	284	360	1,06	300	302	1,14	315	303	0,78
M4D1	285	251	0,61	301	244	0,53	317	236	1,00
M4D2	286	266	0,51	302	253	0,81	318	239	0,77
M4D3	287	273	0,64	303	266	0,62	319	257	0,72
M4D4	288	282	0,53	304	296	0,88	320	268	1,30

Quadro 23(B)

Código	*N234/45/0*			*N234/65/0*			*N234/65/10*		
	RSS1			RSS1			RSS1		
	N° Amostra	MM_{sol} *(K)*	*D (%)*	*N° Amostra*	MM_{sol} *(K)*	*D (%)*	*N° Amostra*	MM_{sol} *(K)*	*D (%)*
M1		1185			1185			1185	
M2		828			828			828	
M3		623			623			623	
M4		462			462			462	
M1D1	321	507	7,33	337	336	3,44	353	395	5,51
M1D2	322	598	8,15	338	458	5,09	354	478	7,68
M1D3	323	731	8,97	339	479	8,17	355	555	9,46
M1D4	324	772	12,02	340	706	9,90	356	637	8,39
M2D1	325	486	3,48	341	255	3,22	357	295	0,58
M2D2	326	479	5,44	342	288	3,34	358	352	1,23
M2D3	327	527	5,51	343	295	4,65	359	394	1,35
M2D4	328	566	7,70	344	393	5,45	360	449	2,37
M3D1	329	419	0,88	345	237	1,50	361	292	0,86
M3D2	330	423	1,24	346	252	1,78	362	286	1,14
M3D3	331	431	2,55	347	270	2,88	363	313	2,19
M3D4	332	458	4,03	348	304	3,92	364	340	2,51
M4D1	333	341	0,62	349	226	1,18	365	265	0,83
M4D2	334	338	1,13	350	214	1,81	366	273	0,99
M4D3	335	319	1,37	351	233	2,97	367	291	1,39
M4D4	336	354	2,06	352	258	3,83	368	307	2,41

Exemplos da Forma de Realização Preferida

Foram preparadas amostras adicionais de compósitos elastómeros de acordo com a presente invenção. Especificamente, foi produzido um conjunto de compósitos elastómeros de borracha natural nº 1 – 32 de acordo com a presente invenção utilizando equipamento e procedimentos geralmente de acordo com os do Exemplo A acima. Os compósitos elastómeros compreendiam borracha natural de látex em bruto da Malásia com as propriedades mostradas no Quadro 24 abaixo. Os compósitos elastómeros compreendiam ainda cada um negro de fumo com propriedades morfológicas (estrutura e área superficial) das Regiões I, II ou III na Fig. 8. Especificamente foram utilizados os seguintes negros de fumo: Regal ® 660, N234, N326, N110, Regal ® 250, N330, Black Pearl ® 800, Sterling ® 6740 e N351. As cargas de negro de fumo variam desde 30 até 75 phr e as cargas de óleo de diluição foram numa quantidade desde 0 até 20 phr. Os pormenores de produção para as amostras de compósito elastómero nº 1 – 32 são mostradas abaixo no Quadro 25.

Como assinalado acima, o equipamento e procedimentos utilizados para preparar os compósitos elastómeros nº 1 – 32 foram geralmente de acordo com os do Exemplo A, incluindo os aditivos da formulação de concentrado mostrados no Quadro 2. Uma descrição mais detalhada do equipamento e procedimentos utilizados para os compósitos elastómeros nº 1 – 32 é indicada abaixo.

1. Equipamento

As amostras da invenção nº 1 – 32 foram preparadas utilizando um equipamento de produção de concentrado essencialmente de acordo com o equipamento da invenção

descrito acima em relação às Fig. 1, 4 e 7. O diâmetro da ponta do bocal de pasta (ver item 167 na Fig. 7) e o comprimento da zona (ver item 168 na Fig. 7) são dados no Quadro 25 para cada uma das amostras nº 1 - 32. A zona de produto coagulado do equipamento tinha quatro zonas de diâmetro progressivamente crescente desde a zona de mistura até à extremidade de descarga. O diâmetro e comprimento axial de cada uma das quatro zonas (encontrando-se a primeira zona parcialmente dentro da cabeça de mistura e parcialmente dentro do prolongamento selado naquela) são indicados no Quadro 25. Existiam axialmente interligações carenadas, curtas entre as zonas.

2. Preparação da Pasta de Negro de Fumo

Sacos de negro de fumo foram misturados com água desionizada num tanque de pasta de negro de fumo munido com um agitador. O agitador partiu as pastilhas em fragmentos para formar uma pasta de negro de fumo em bruto. A concentração de negro de fumo (como percentagem em peso) na pasta de negro de fumo para cada uma das amostras é dada no Quadro 25. Durante o funcionamento, esta pasta foi continuamente bombeada por uma bomba de ar de diafragma para um triturador para dispersão inicial. A pasta foi em seguida fornecida via uma bomba de ar de diafragma a um moinho coloidal o qual em seguida forneceu-a, através de uma bomba de cavidade progressiva, para um homogeneizador, especificamente, um Microfluidizador Modelo M210 de Microfluidics International Corporation. O microfluidizador produziu uma pasta finamente triturada. O caudal da pasta do microfluidizador para a zona de mistura foi ajustado pela pressão do microfluidizador, actuando o microfluidizador como uma bomba de deslocamento de pressão

positiva elevada. O caudal da pasta foi monitorizado com um fluxímetro de massa Micromotion®. A pressão à qual a pasta de negro de fumo foi fornecida ao homogeneizador e a pressão de saída do homogeneizador (todas as pressões são em psig) são indicadas para cada amostra no Quadro 25. A partir do homogeneizador a pasta de negro de fumo foi fornecida a um acumulador para reduzir qualquer flutuação na pressão da pasta na ponta do bocal de pasta na zona de mistura. A pressão na ponta do bocal de pasta e o caudal ao qual a pasta foi fornecida à zona de mistura para cada amostra são dados no Quadro 25.

3. Fornecimento de Látex

O látex foi carregado num tambor de alimentação com 0,208 m^3 (55 galões). Adicionou-se em seguida emulsão de antioxidante ao látex e misturou-se antes de carregar. Foram adicionados antioxidantes consistindo de fosfito de trisnonilfenilo (TNPP) e Santoflex® 134 (mistura de alquilarilo p-fenilenodiamina) nas quantidades mostradas no Quadro 25. Cada um dos antioxidantes foi preparado como uma emulsão a 40% em peso utilizando 4 partes de oleato de potássio por 100 partes de antioxidante juntamente com hidróxido de potássio para ajustar a emulsão a um pH de aproximadamente 10. O óleo de diluição, se existente, foi adicionado na quantidade mostrada no Quadro 25. Foi utilizada uma bomba peristáltica para deslocar o látex do tambor de alimentação para a zona de mistura do reactor de produto coagulado. O caudal e velocidade do látex são mostrados no Quadro 25. O fluxo de látex foi automaticamente medido com um fluxímetro de massa Endress + Hauser. A carga de negro de fumo desejada foi obtida mantendo uma proporção apropriada da velocidade de

alimentação de látex relativamente à velocidade de alimentação da pasta de negro de fumo.

4. Mistura de Negro de Fumo e Látex

A pasta de negro de fumo e látex foram misturados arrastando o látex para a pasta de negro de fumo. Durante o arrastamento, o negro de fumo foi intimamente misturado no látex e a mistura coagulada. "Vermes" esponjosos húmidos, macios de produto coagulado saíram do reactor de produto coagulado.

5. Drenagem

O teor de água do granulado húmido descarregado do reactor de produto coagulado é mostrado no Quadro 25. O granulado húmido foi drenado com uma extrusora de drenagem (The French Oil Mill Machinery Company; 8,89 cm (3 in.) de diâmetro). Na extrusora, o granulado húmido foi prensado e a água espremida do granulado e através de um cilindro com ranhuras da extrusora. O teor de humidade no granulado final é mostrado no Quadro 25 para cada uma das amostras da invenção.

5. Secagem e Arrefecimento

O granulado drenado caiu para uma segunda extrusora onde foi novamente prensado e aquecido. A água foi eliminada rapidamente após expulsão do granulado através da placa moldada da extrusora. A temperatura de saída do produto e o teor de humidade são mostrados no Quadro 25. O granulado quente, seco foi rapidamente arrefecido (aproximadamente 20 segundos) até cerca de 37,8 °C (100 °F) por uma correia transportadora vibradora de ar forçado.

Quadro 24 Propriedades da Borracha Natural de Látex

Tipo de Látex	**Fonte**	**Aditivos**	**% Borracha Seca**	**% Sólidos Total**	**% Cinzas**	**Azoto ppm**	**Ácidos Gordos Voláteis**
Concentrado	Látex TITI SDN. BDH.	0,35% de NH_3, ZnO, TMTD, 0,1% de HHS	60	62,0	0,15	0,29	0,022
Látex em bruto	RRIM[a], 9/94	0,15% de HNS[c], 0,3% de NH3, ZnO, TMTD[b]	28,4	34,2	0,38	0,366	0,052

a. RRIM é o Instituto de Investigação de Borracha da Malásia

b. ZnO/TMTD: utilizado para conservação biológica, tipicamente 0,025% de uma mistura a 1:1

c. HNS: sulfato de hidroxilamina neutro, estabilizante de viscosidade de Mooney

Quadro 25. Detalhes de Produção da Amostra da Invenção

Nº Amostra Invenção	Composto Elastômero de Cabor				Ponta do Bocal da Pasta		MicroFluidizador	
		Negro de Fumo		Carga óleo	cm	Comprimento	Pressão entrada	Pressão saída
	Tipo de látex	Tipo	Carga (phr)	(phr)	Dia. (in)	cm (in)	MP_a (psi)	MP_a (psi)
1	látex em bruto	N330	55	0	✱0.025	1.27 (0.5)	1.31 (190)	20.7 (3000)
2	látex em bruto	N330	55	0	△0.039	2.54 (1)	2.07 (300)	0 (0)
3	látex em bruto	N330	55	0	△0.039	2.54 (1)	2.07 (300)	0 (0)
4	látex em bruto	REGAL 250	55	0	✱0.025	1.27 (0.5)	1.24 (180)	24.1 (3500)
5	látex em bruto	REGAL 250	65	0	✱0.025	1.27 (0.5)	2.07 (300)	69.0 (10000)
6	látex em bruto	REGAL 250	75	0	✱0.025	1.27 (0.5)	1.38 (200)	89.6 (13000)
7	látex em bruto	REGAL 250	65	10	✱0.025	1.27 (0.5)	1.72 (250)	82.7 (12000)
8	látex em bruto	BLACK PEARL 800	55	0	✱0.025	1.27 (0.5)	1.38 (200)	27.6 (4000)
9	látex em bruto	N328	55	0	✱0.025	2.54 (1)	1.72 (250)	20.7 (3000)
10	látex em bruto	REGAL 660	55	0	✱0.025	2.54 (1)	-	-
11	látex em bruto	REGAL 660	45	0	✱0.025	1.27 (0.5)	1.38 (200)	86.2 (12500)
12	látex em bruto	REGAL 660	85	0	✱0.025	1.27 (0.5)	1.79 (260)	103 (15000)
13	látex em bruto	REGAL 660	65	10	✱0.025	1.27 (0.5)	1.38 (200)	82.7 (12000)
14	látex em bruto	N234	55	0	✱0.025	2.54 (1)	1.24 (180)	37.9 (5500)
15	látex em bruto	N234	55	0	✱0.025	1.27 (0.5)	-	100 (14500)
16	látex em bruto	N234	55	0	✱0.025	1.27 (0.5)	-	100 (14500)
17	látex em bruto	N234	55	0	✱0.025	1.27 (0.5)	-	100 (14500)
18	látex em bruto	N234	45	0	✱0.025	1.27 (0.5)	1.38 (200)	89.6 (13000)
19	látex em bruto	N234	65	0	✱0.025	1.27 (0.5)	1.52 (220)	89.6 (13000)
20	látex em bruto	N234	65	10	✱0.025	1.27 (0.5)	2.07 (300)	100 (14500)
21	látex em bruto	N110	55	0	✱0.025	2.54 (1)	0.827 (120)	31.0 (4500)
22	concentrado látex	N351	33	20	✱0.025	1.27 (0.5)	1.72 (250)	86.2 (12500)
23	látex em bruto	STERLING 6740	55	0	✱0.025	1.27 (0.5)	1.72 (250)	82.7 (12000)
24	látex em bruto	N234	48	5	⊕0.023	1.27 (0.5)	1.72 (250)	75.8 (11000)
25	látex em bruto	N234	53	5	⊕0.023	1.27 (0.5)	1.72 (250)	75.8 (11000)
26	látex em bruto	N234	58	5	⊕0.023	1.27 (0.5)	1.72 (250)	75.8 (11000)
27	látex em bruto	N234	63	5	⊕0.023	1.27 (0.5)	1.72 (250)	75.8 (11000)
28	látex em bruto	N234	68	5	⊕0.023	1.27 (0.5)	1.72 (250)	75.8 (11000)
29	concentrado látex	N234	49	5	⊕0.023	1.27 (0.5)	-	-
30	concentrado látex	N234	54	5	⊕0.023	1.27 (0.5)	-	75.8 (11000)
31	concentrado látex	N234	63	5	⊕0.023	1.27 (0.5)	-	75.8 (11000)
32	concentrado látex	N234	65	5	⊕0.023	1.27 (0.5)	-	75.8 (11000)

✱ = 0.0635
△ = 0.0991
⊕ = 0.0584

Quadro 25 (Continuação)

Nº Amostra Invenção	Zona de Produto Coagulado								Pasta de CB Conc. de CB (% em peso)
	1ª parte		2ª parte		3ª parte		4ª parte		
	Dia. (in)	Comprimento (in)	Dia. (in)	Comprimento (in)	Dia. (in)	Comprimento (in)	Dia. (in)	Comprimento (in)	
1	0.483 (0.19)	7.62 (3.0)	0.686 (0.27)	4.06 (1.6)	0.965 (0.38)	5.84 (2.3)	1.35 (0.53)	8.13 (3.2)	15.2
2	0.483 (0.19)	2.79 (1.1)	0.686 (0.27)	4.06 (1.6)	0.965 (0.38)	5.84 (2.3)	1.35 (0.53)	8.13 (3.2)	14.9
3	0.483 (0.19)	2.79 (1.1)	0.686 (0.27)	4.06 (1.6)	0.965 (0.38)	5.84 (2.3)	1.35 (0.53)	8.13 (3.2)	14.9
4	0.483 (0.19)	7.62 (3.0)	0.686 (0.27)	4.06 (1.6)	0.965 (0.38)	5.84 (2.3)	1.35 (0.53)	8.13 (3.2)	18.0
5	0.483 (0.19)	7.62 (3.0)	0.686 (0.27)	4.06 (1.6)	0.965 (0.38)	5.84 (2.3)	1.35 (0.53)	8.13 (3.2)	21.0
6	0.483 (0.19)	7.62 (3.0)	0.686 (0.27)	4.06 (1.6)	0.965 (0.38)	5.84 (2.3)	1.35 (0.53)	8.13 (3.2)	21.0
7	0.483 (0.19)	7.62 (3.0)	0.686 (0.27)	4.06 (1.6)	0.965 (0.38)	5.84 (2.3)	1.35 (0.53)	8.13 (3.2)	21.0
8	0.483 (0.19)	7.62 (3.0)	0.686 (0.27)	4.06 (1.6)	0.965 (0.38)	5.84 (2.3)	1.35 (0.53)	8.13 (3.2)	15.0
9	0.483 (0.19)	2.79 (1.1)	0.686 (0.27)	4.06 (1.6)	0.965 (0.38)	5.84 (2.3)	1.35 (0.53)	8.13 (3.2)	14.8
10	0.483 (0.19)	2.79 (1.1)	0.686 (0.27)	4.06 (1.6)	0.965 (0.38)	5.84 (2.3)	1.35 (0.53)	8.13 (3.2)	14.9
11	0.483 (0.19)	7.62 (3.0)	0.686 (0.27)	4.06 (1.6)	0.965 (0.38)	5.84 (2.3)	1.35 (0.53)	8.13 (3.2)	15.2
12	0.483 (0.19)	7.62 (3.0)	0.686 (0.27)	4.06 (1.6)	0.965 (0.38)	5.84 (2.3)	1.35 (0.53)	8.13 (3.2)	15.2
13	0.483 (0.19)	7.62 (3.0)	0.686 (0.27)	4.06 (1.6)	0.965 (0.38)	5.84 (2.3)	1.35 (0.53)	8.13 (3.2)	15.2
14	0.483 (0.19)	2.79 (1.1)	0.686 (0.27)	4.06 (1.6)	0.965 (0.38)	5.84 (2.3)	1.35 (0.53)	8.13 (3.2)	14.8
15	0.483 (0.19)	7.62 (3.0)	0.686 (0.27)	4.06 (1.6)	0.965 (0.38)	5.84 (2.3)	1.35 (0.53)	8.13 (3.2)	13.7
16	0.483 (0.19)	7.62 (3.0)	0.686 (0.27)	4.06 (1.6)	0.965 (0.38)	5.84 (2.3)	1.35 (0.53)	8.13 (3.2)	13.7
17	0.483 (0.19)	7.62 (3.0)	0.686 (0.27)	4.06 (1.6)	0.965 (0.38)	5.84 (2.3)	1.35 (0.53)	8.13 (3.2)	13.7
18	0.483 (0.19)	7.62 (3.0)	0.686 (0.27)	4.06 (1.6)	0.965 (0.38)	5.84 (2.3)	1.35 (0.53)	8.13 (3.2)	14.6
19	0.483 (0.19)	7.62 (3.0)	0.686 (0.27)	4.06 (1.6)	0.965 (0.38)	5.84 (2.3)	1.35 (0.53)	8.13 (3.2)	14.6
20	0.483 (0.19)	7.62 (3.0)	0.686 (0.27)	4.06 (1.6)	0.965 (0.38)	5.84 (2.3)	1.35 (0.53)	8.13 (3.2)	14.6
21	0.483 (0.19)	2.79 (1.1)	0.686 (0.27)	4.06 (1.6)	0.965 (0.38)	5.84 (2.3)	1.35 (0.53)	8.13 (3.2)	11.8
22	0.483 (0.19)	7.62 (3.0)	0.686 (0.27)	4.06 (1.6)	0.965 (0.38)	5.84 (2.3)	1.35 (0.53)	8.13 (3.2)	15.0
23	0.483 (0.19)	7.62 (3.0)	0.686 (0.27)	4.06 (1.6)	0.965 (0.38)	5.84 (2.3)	1.35 (0.53)	8.13 (3.2)	14.7
24	0.483 (0.19)	7.62 (3.0)	0.686 (0.27)	4.06 (1.6)	0.965 (0.38)	5.84 (2.3)	1.35 (0.53)	8.13 (3.2)	13.5
25	0.483 (0.19)	7.62 (3.0)	0.686 (0.27)	4.06 (1.6)	0.965 (0.38)	5.84 (2.3)	1.35 (0.53)	8.13 (3.2)	13.5
26	0.483 (0.19)	7.62 (3.0)	0.686 (0.27)	4.06 (1.6)	0.965 (0.38)	5.84 (2.3)	1.35 (0.53)	8.13 (3.2)	13.5
27	0.483 (0.19)	7.62 (3.0)	0.686 (0.27)	4.06 (1.6)	0.965 (0.38)	5.84 (2.3)	1.35 (0.53)	8.13 (3.2)	13.5
28	0.483 (0.19)	7.62 (3.0)	0.686 (0.27)	4.06 (1.6)	0.965 (0.38)	5.84 (2.3)	1.35 (0.53)	8.13 (3.2)	13.5
29	0.483 (0.19)	7.62 (3.0)	0.686 (0.27)	4.06 (1.6)	0.965 (0.38)	5.84 (2.3)	1.35 (0.53)	8.13 (3.2)	12.8
30	0.483 (0.19)	7.62 (3.0)	0.686 (0.27)	4.06 (1.6)	0.965 (0.38)	5.84 (2.3)	1.35 (0.53)	8.13 (3.2)	12.8
31	0.483 (0.19)	7.62 (3.0)	0.686 (0.27)	4.06 (1.6)	0.965 (0.38)	5.84 (2.3)	1.35 (0.53)	8.13 (3.2)	12.8
32	0.483 (0.19)	7.62 (3.0)	0.686 (0.27)	4.06 (1.6)	0.965 (0.38)	5.84 (2.3)	1.35 (0.53)	8.13 (3.2)	12.8

Quadro 25 (Continuação)

Nº Amostra Invenção	Pressão na Ponta do Bocal da Pasta MPa (psi)	Zona de Mistura: Caudal da pasta kg·min⁻¹ (lb/min)	Velocidade pasta ms⁻¹ (ft/sec)	Antioxidante: TNPP (phr)	Antioxidante: Santoflex (phr)	Caudal do látex kg·min⁻¹ (lbs/min)	Velocidade do látex ms⁻¹ (ft/sec)
1	9.65 (1400)	2.09 (4.6)	102 (336)	0.3	0.4	2.13 (4.7)	2.07 (6.8)
2	2.93 (425)	3.72 (8.2)	75.3 (247)	0.3	0.4	4.04 (8.9)	4.02 (13.2)
3	2.93 (425)	3.72 (8.2)	75.3 (247)	0.3	0.4	4.04 (8.9)	4.02 (13.2)
4	10.3 (1500)	2.18 (4.8)	105 (344)	0.3	0.4	3.04 (6.7)	2.96 (9.7)
5	10.3 (1500)	2.36 (5.2)	113 (370)	0.3	0.4	3.08 (6.8)	2.99 (9.8)
6	10.9 (1575)	2.36 (5.2)	113 (370)	0.3	0.4	2.68 (5.9)	2.59 (8.5)
7	10.7 (1550)	2.36 (5.2)	113 (370)	0.3	0.4	3.13 (6.9)	3.05 (10.0)
8	12.4 (1800)	2.36 (5.2)	116 (380)	0.3	0.4	2.22 (4.9)	2.16 (7.1)
9	4.14 (600)	1.91 (4.2)	93.9 (308)	0.3	0.4	1.81 (4.0)	1.77 (5.8)
10	-	1.81 (4.0)	89.3 (293)	0.3	0.4	1.63 (3.6)	1.59 (5.2)
11	10.3 (1500)	2.31 (5.1)	114 (373)	0.3	0.4	3.18 (7.0)	3.08 (10.1)
12	8.96 (1300)	2.18 (4.8)	107 (351)	0.3	0.4	2.09 (4.6)	2.04 (6.7)
13	9.48 (1375)	2.22 (4.9)	109 (358)	0.3	0.4	2.18 (4.8)	2.10 (6.9)
14	6.21 (900)	2.40 (5.3)	118 (388)	0.3	0.4	2.18 (4.8)	2.10 (6.9)
15	9.65 (1400)	2.59 (5.7)	128 (420)	0.3	0.4	2.45 (5.4)	2.38 (7.8)
16	9.65 (1400)	2.59 (5.7)	128 (420)	0.3	0.4	2.45 (5.4)	2.38 (7.8)
17	9.65 (1400)	2.59 (5.7)	128 (420)	0.3	0.4	2.45 (5.4)	2.38 (7.8)
18	11.0 (1600)	2.36 (5.2)	116 (381)	0.3	0.4	2.95 (6.5)	2.87 (9.4)
19	11.4 (1650)	2.40 (5.3)	118 (388)	0.3	0.4	2.04 (4.5)	1.98 (6.5)
20	11.2 (1625)	2.40 (5.3)	118 (388)	0.3	0.4	2.09 (4.6)	2.04 (6.7)
21	6.21 (900)	2.40 (5.3)	120 (394)	0.3	0.4	1.86 (4.1)	1.80 (5.9)
22	10.7 (1550)	2.31 (5.1)	114 (373)	0.3	0.4	2.31 (5.1)	2.32 (7.6)
23	10.7 (1550)	2.36 (5.2)	116 (381)	0.3	0.4	2.59 (5.7)	2.53 (8.3)
24	15.7 (2270)	2.31 (5.1)	135 (444)	0.3	0.4	2.77 (6.1)	2.68 (8.8)
25	15.5 (2250)	2.31 (5.1)	135 (444)	0.3	0.4	2.50 (5.5)	2.41 (7.9)
26	15.7 (2270)	2.31 (5.1)	135 (444)	0.3	0.4	2.27 (5.0)	2.20 (7.2)
27	15.6 (2260)	2.31 (5.1)	135 (444)	0.3	0.4	2.09 (4.6)	2.01 (6.6)
28	-	2.31 (5.1)	135 (444)	0.3	0.4	1.91 (4.2)	1.86 (6.1)
29	16.2 (2350)	2.40 (5.3)	141 (463)	0.3	0.4	1.18 (2.6)	1.16 (3.8)
30	16.3 (2360)	2.40 (5.3)	141 (463)	0.3	0.4	1.04 (2.3)	1.04 (3.4)
31	16.2 (2350)	2.40 (5.3)	141 (463)	0.3	0.4	0.953 (2.1)	0.95 (3.1)
32	16.7 (2420)	2.40 (5.3)	141 (463)	0.3	0.4	0.907 (2.0)	0.91 (3.0)

Quadro 25 (Continuação)

Nº Amostra Invenção	Drenagem		Secagem e Arrefecimento	
	Humidade inicial do granulado (%)	Humidade final do granulado (%)	Temperatura do produto °C (°F)	Humidade no produto (%)
1	77.6	8.5	156 (312)	0.3
2	78.7	-	232 (450)	0.2
3	78.7	7.8	204 (400)	0.2
4	74.9	-	177 (350)	0.3
5	78.2	7.9	154 (310)	0.2
6	76.4	11.4	-	0.2
7	75.6	8.8	168 (335)	0.3
8	77.7	8.5	154 (310)	0.2
9	77.9	8.9	174 (345)	0.2
10	77.8	-	-	0.4
11	78.7	9.7	141 (285)	0.5
12	79.7	-	168 (335)	0.2
13	79.1	-	-	0.9
14	77.9	8.4	166 (330)	0.1
15	79.2	-	seco na estufa	-
16	79.2	10.3	seco na estufa	-
17	79.2	11.2	seco na estufa	-
18	79.0	15.0	188 (370)	0.4
19	80.0	3.6	163 (325)	0.3
20	79.5	9.4	174 (345)	0.5
21	80.5	9.5	177 (350)	0.2
22	85.1	9.1	138 (280)	0.3
23	78.1	6	166 (330)	0.8
24	77.4	-	193 (380)	0.3
25	77.8	-	199 (390)	0.4
26	78.1	-	204 (400)	0.7
27	78.4	-	210 (410)	0.4
28	78.7	-	216 (420)	1.1
29	71.2	-	204 (400)	0.6
30	72.3	-	216 (420)	0.4
31	73.3	-	204-232 (400-450)	0.9
32	74.1	-	204-232 (400-450)	0.2

Assinale-se que as amostras 2 e 3 foram produzidas sem aproximadamente nenhuma pressão de saída na saída do Microfluidizador, etc., para determinar a macro-dispersão em condições de processo adversas.

A dispersão excelente do negro de fumo dispersão nos concentrados resultantes é demonstrada pela qualidade da macro-dispersão e massa molecular da parte coloidal MM_{sol}. O Quadro 26 abaixo mostra a MM_{sol} e os valores de macro-dispersão para as amostras da invenção 1-32, juntamente com o negro de fumo e óleo (se existente) utilizado em cada uma das amostras. A carga de negro de fumo e a carga de óleo são mostradas como valores de phr no Quadro 26.

Quadro 26 Massa molecular Coloidal e Área não dispersada de Amostras da Invenção

Nº Amostra da Invenção	*CB/Carga/Óleo*	*MM_{sol} (K)*	*D(%)*
1	N330/55/0	305	0,26
2	N330/55/0	726	0,54
3	N330/55/0	544	0,40
4	R250/55/0	876	0,08
5	R250/65/0	670	0,16
6	R250/75/0	655	0,03
7	R250/65/10	519	0,02
8	BP800/55/0	394	0,14
9	N326/55/0	666	0,20
10	R660/55/0	678	0,12
11	R660/45/0	733	0,05
12	R660/65/0	568	0,04
13	R660/65/10	607	0,02
14	N234/55/0	433	0,15
15	N234/55/0	1000	0,10
16	N234/55/0	500	0,15
17	N234/55/0	550	0,10
18	N234/45/0	495	0,17
19	N234/65/0	359	0,20
20	N234/65/10	350	0,11
21	N110/55/0	612	0,17
22	N351/33/20	800	0,10
23	S6740/55/0	630	0,10
24	N234/48/5	569	0,05
25	N234/53/5	485	0,12
26	N234/58/5	447	0,12
27	N234/63/5	403	0,13
28	N234/68/5	378	0,16

Nº Amostra da Invenção	*CB/Carga/Óleo*	*MM_{sol} (K)*	*D(%)*
29	N234/49/5	618	0,12
30	N234/54/5	482	0,16
31	N234/63/5	390	0,17
32	N234/65/5	325	0,20

Os resultados de todas as amostras da invenção possuindo uma carga de negro de fumo de 55 phr são mostrados na abertura semi-logarítmica da Fig. 9 juntamente com os valores de macro-dispersão e MM_{sol} para uma série correspondente das amostras de borracha natural de controlo descritas acima produzidas por técnicas de mistura a seco. Pelo menos um ponto de dados para uma amostra da invenção compreendendo uma carga de 55 phr de cada negro de fumo é mostrado na Fig. 9, juntamente com todas as amostras de controlo possuindo uma carga de negro de fumo de 55 phr. (Amostras de controlo 401 a 412, também mostradas na Fig. 9, utilizaram 33 phr de negro de fumo N351 e 20 partes de óleo de diluição.) Pode observar-se no Quadro 26 e na Fig. 9 que as amostras da invenção têm uma macro-dispersão excelente. Especificamente, as amostras da invenção têm valores de D(%) geralmente abaixo de 0,2%, até mesmo para valores de MM_{sol} acima de $0,85 \times 10^6$ enquanto as amostras de controlo nunca atingiram uma tal macro-dispersão excelente a qualquer MM_{sol}. Assim, os dados mostrados na Fig. 9 revelam claramente que a qualidade da macrodispersão dos novos compósitos elastómeros ao longo de uma gama alargada de valores de MM_{sol} é significativamente superior ao conseguido utilizando ingredientes comparáveis em métodos de mistura a seco anteriormente conhecidos. Os símbolos utilizados para os vários pontos de dados mostrados na Fig. 9 e aqueles utilizados nas Fig. 10-25 discutidas a seguir são explicadas nas legendas abaixo.

Legendas das Figuras

Figura 9 Qualidade de Dispersão e MM sol de Concentrados de NR

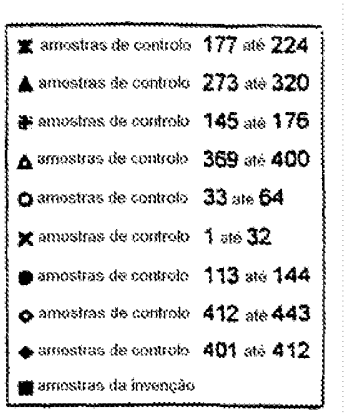


Figura 10 Qualidade de Dispersão e MM sol de Concentrados de NR (Região I)



Figura 11 Qualidade de Dispersão e MM sol de Concentrados de NR (Região II)

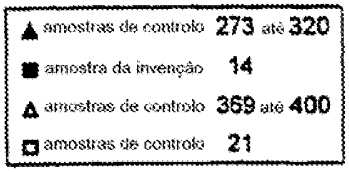


Figura 12 Qualidade de Dispersão e MM sol de Concentrados de NR (Região III)

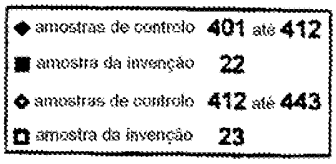


Figura 13 Qualidade de Dispersão e MM sol de Concentrados de NR (Negro de fumo N330, 55 phr)

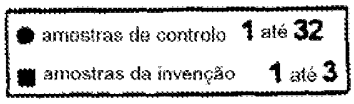


Figura 14 Qualidade de Dispersão e MM sol de Concentrados de NR (Negro de fumo REGAL 250)



Figura 15 Qualidade de Dispersão e MM sol de Concentrados de NR (Negro de fumo BLACK PEARL 800, 55 phr)

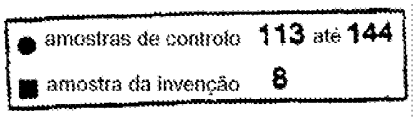


Figura 16 Qualidade de Dispersão e MM sol de Concentrados de NR (Negro de fumo N326, 55 phr)

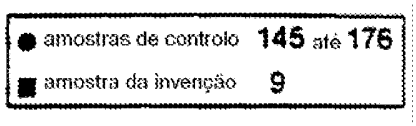


Figura 17 Qualidade de Dispersão e MM sol de Concentrados de NR (Negro de fumo REGAL 660)



Figura 18 Qualidade de Dispersão e MM sol de Concentrados de NR (Negro de fumo N234)

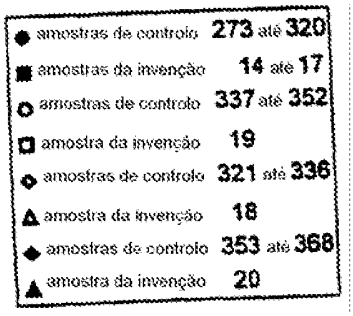


Figura 19 Qualidade de Dispersão e MM sol de Concentrados de NR (Negro de fumo N110, 55 phr)

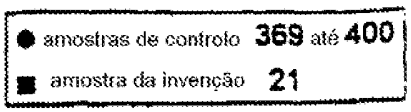


Figura 20 Qualidade de Dispersão e MMsol de Concentrado de NR (Negro de fumo N351, 33 phr)

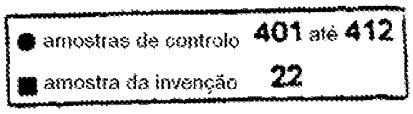


Figura 21 Qualidade de Dispersão e MM sol de Concentrados de NR (STERLING 6740 Negro de fumo, 55 phr)

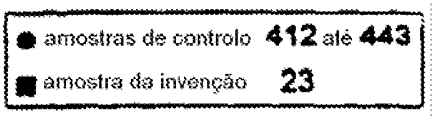


Figura 22 Efeito da MM sol na Velocidade de Propagação de Fissuras (Compostos NR Contendo Negro de fumo N234 a uma carga de 55 phr)

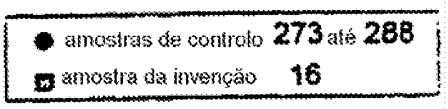


Figura 23 Efeito da MM sol na Velocidade de Propagação de Fissuras (Compostos NR Contendo Negro de fumo N326 a uma carga de 55 phr)

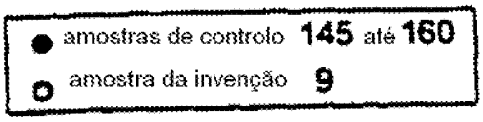


Figura 24 Efeito da MM sol na Velocidade de Propagação de Fissuras (Compostos NR Contendo Negro de fumo REGAL 660 a uma carga de 55 phr)

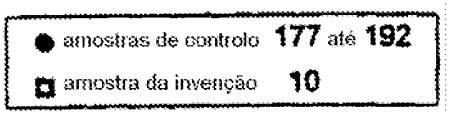


Figura 25 Tangente δ Max. (Varrimento de deformação a 60 °C) de Compostos NR Contendo Negro de Fumo N234 a Cargas Diferentes

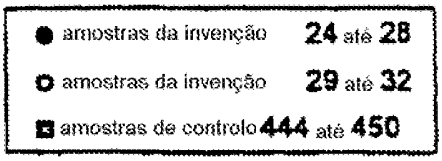


Figura 30 Qualidade da Macro-dispersão e MM da parte coloidal do Concentrado de NR Contendo Agregados de Fase Dupla (Negro de fumo/Sílica)

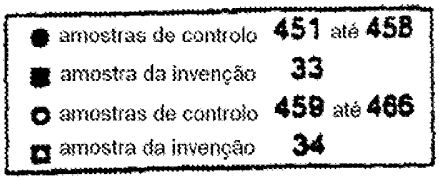


Figura 31 MM da parte coloidal do Concentrado de NR Contendo Misturas de Negro de Fumo e Sílica



Os valores de macro-dispersão para os compósitos elastómeros da invenção mostrados na Fig. 9 são descritos pelas equações seguintes:

$$D(\%) < 0,2\% \quad (1)$$

quando MM_{sol} é inferior a $0,45 \times 10^6$; e

$$\log(D) < \log(0,2) + 2,0 \times [MM_{sol} - (0,45 \times 10^6)] \times 10^{-6} \quad (2)$$

quando $0,45 \times 10^6 < MM_{sol} < 1,1 \times 10^6$.

Será reconhecido da discussão acima, que a macro-dispersão D (%) na equação (1) acima é a percentagem de área não dispersada medida pelos defeitos maiores do que 10 mícrones. Pode observar-se na Fig. 9 que D(%) igual a 0,2% é o limiar de qualidade da macro-dispersão para todos os negros de fumo nas Regiões I, II e III para concentrados secos de borracha natural. Isto é, nenhum dos concentrados mastigados secos atingiu uma qualidade de macro-dispersão de 0,2% a qualquer MM_{sol}, até mesmo após misturar suficientemente para degradar a MM_{sol}, abaixo de $0,45 \times 10^6$, como descrito pela equação (1) acima. Quando a MM_{sol} das amostras de controlo de concentrado seco mostrada na Fig. 9

se situa entre 0,45 × 10^6 e 1,1 × 10^6, a qualidade de dispersão é ainda pior enquanto, ao contrário, a qualidade da dispersão das amostras da invenção possuindo MM_{sol} nessa gama mantém-se excelente. Nenhuma das formas de realização preferidas mostradas na Fig. 9 possuindo MM_{sol} entre 0,45 × 10^6 e 1,1 × 10^6 excede o limite preferido de macrodispersão de 0,2%. A esse respeito, deverá ser entendido que os pontos de dados para formas de realização preferidas que são observadas na Fig. 9 (e noutras Figuras discutidas abaixo) para ficarem no eixo dos X (isto é, a um valor de D(%) de 0,1%) podem ter uma qualidade de macro-dispersão de 0,1% ou um valor de D(%) ainda melhor (isto é, menor).

Região I Amostras de Negro de Fumo

As amostras da invenção compreendendo negros de fumo possuindo propriedades morfológicas (isto é, estruturas e área superficial) da Região I na Fig. 8, e as amostras de controlo correspondentes descritas acima feitas com tais negros de fumo da Região I, são comparadas no gráfico semi-logarítmico da Fig. 10. Especificamente, a Fig. 10 mostra os valores de macro-dispersão e os valores de MM_{sol} das amostras da invenção e amostras de controlo correspondentes compreendendo os negros de fumo Regal® 660, N326, Regal® 250, N330 e Black Pearl® 800, a uma carga de negro de fumo que vai desde 30 phr até 75 phr e uma carga de óleo de diluição que vai desde 0 phr até 20 phr. Observa-se uma excelente dispersão do negro de fumo na Fig. 10 para todas as amostras da invenção, que representam formas de realização preferidas de compósitos elastómeros de acordo com a presente descrição. Todas as amostras da invenção estão vantajosamente abaixo da linha 101 na Fig. 10, enquanto todas as amostras de controlo têm uma pior

dispersão, situando-se acima da linha 101. Na realidade, as formas de realização preferidas mostradas na Fig. 10, mesmo apesar de compreenderem negros de fumo da Região I, a mais difícil de dispersar, ficam todos abaixo de um valor de D(%) de 0,3%. A maioria das formas de realização preferidas têm todas um valor de D(%) que não excede 0,2% até mesmo a um valor de MM_{sol} que excede vantajosamente 7×10^6. Os dados apresentados na Fig. 10 revelam claramente que a qualidade da macro-dispersão dos novos compósitos elastómeros aqui descritos compreendendo negros de fumo da Região I, sobre uma gama lata de valores de MM_{sol}, é significativamente superior à realizável utilizando ingredientes comparáveis pelos métodos precedentes de mistura por mastigação a seco. Os valores de macro-dispersão para os compósitos elastómeros da invenção mostrados na Fig. 10 são descritos pelas equações seguintes:

$$\mathbf{D(\%) < 1,0\%} \qquad \mathbf{(3)}$$

quando MM_{sol} é inferior a $0,7 \times 10^6$; e

$$\mathbf{\log D < \log(1,0) + 2,5 \times [MM_{sol} - (0,7 \times 10^6)] \times 10^{-6}} \qquad \mathbf{(4)}$$

quando $0,7 \times 10^6 < MM_{sol} < 1,1 \times 10^6$

Reconhecer-se-á que D (%) é a percentagem de área não dispersada medidas pelos defeitos maiores do que 10 mícrones e 1% é a qualidade limiar da macro-dispersão para todos os negros de fumo na Região I para concentrados de borracha natural de acordo com a presente invenção. Isto é, nenhum dos concentrados mastigados secos atingiu uma

qualidade de macro-dispersão de 1,0% ou melhor a qualquer MM_{sol}, até mesmo depois de misturar suficientemente a seco para degradar a MM_{sol} abaixo de 7×10^6, como descrito pela Equação (3) acima. Quando a MM_{sol} das amostras de controlo de concentrado seco mostradas na Fig. 10 se situa entre $0,7 \times 10^6$ e $1,1 \times 10^6$, a qualidade de dispersão é ainda pior. Ao contrário, a qualidade de dispersão das amostras da invenção possuindo MM_{sol} nessa gama permanece excelente. A forma de realização preferida mostrada na Fig. 10 possuindo uma MM_{sol} entre 7×10^6 e $1,1 \times 10^6$ fica bem abaixo do limite de macro-dispersão preferido de 0,2%. Pode observar-se que os compósitos elastómeros da invenção compreendendo negros de fumo da Região I proporcionam um equilíbrio entre a qualidade da macro-dispersão e MM_{sol} que não podia ser anteriormente obtido.

Amostras de Negro de Fumo da Região II

As amostras da invenção compreendendo negros de fumo possuindo propriedades morfológicas (isto é, estrutura e área superficial) da Região II na Fig. 8 e as amostras de controlo correspondentes descritas acima feitas com esses negros de fumo da Região II são comparadas no gráfico semi-logarítmico da Fig. 11. Especificamente, a Fig. 11 mostra os valores de macro-dispersão e valores de MM_{sol} das amostras da invenção e amostras de controlo correspondentes compreendendo os negros de fumo N234 e N110 a uma carga de negro de fumo que vai desde 40 phr até 70 phr e uma carga de óleo de diluição que vai desde 0 phr até 10 phr. Observa-se uma excelente dispersão de negro de fumo na Fig. 11 para todas as amostras da invenção, representando formas de realização preferidas de compósitos elastómeros de acordo com a presente descrição. As amostras da invenção

estão vantajosamente abaixo da linha 111 na Fig. 11, enquanto todas as amostras de controlo têm uma dispersão pior, encontrando-se acima da linha 111. Na realidade, as formas de realização preferidas mostradas na Fig. 11 compreendendo negros de fumo da Região II ficam a um valor de D(%) inferior a 3%. A maioria das formas de realização preferidas têm um valor de D(%) que não excede 0,2% a qualquer valor de MM_{sol}. Os dados mostrados na Fig. 11 revelam claramente que a qualidade da macro-dispersão dos novos compósitos elastómeros aqui descritos compreendendo negros de fumo da Região II, sobre uma gama lata de valores de MM_{sol}, é significativamente superior à realizável utilizando ingredientes comparáveis nos métodos de mistura a seco precedentes. Os valores de macro-dispersão para os compósitos elastómeros da invenção mostrados na Fig. 11 são descritos pelas equações seguintes:

$$\mathbf{D(\%) < 0,3\%} \qquad \mathbf{(5)}$$

quando MM_{sol} é inferior a $0,35 \times 10^6$; e

$$\mathbf{\log D < \log(0,3) + 2,8 \times [MM_{sol} - (0,35 \times 10^6)] \times 10^{-6}} \qquad \mathbf{(6)}$$

quando $0,35 \times 10^6 < MM_{sol} < 1,1 \times 10^6$.

Reconhecer-se-á que um D (%) de 0,30% é a qualidade limiar da macro-dispersão para todos os negros de fumo na Região II para os concentrados de borracha natural de acordo com a presente invenção, e $0,35 \times 10^6$ é o valor limiar da MM_{sol}. Isto é, nenhum dos concentrados secos atingiu uma qualidade de macro-dispersão de 0,30% ou melhor a qualquer MM_{sol} até mesmo depois de misturar suficientemente a seco para

degradar a MM_{sol} abaixo de $0,35 \times 10^6$, como descrito pela Equação (5) acima. Quando a MM_{sol} das amostras de controlo de concentrado seco mostradas na Fig. 11 se situa entre $0,35 \times 10^6$ e $1,1 \times 10^6$, a qualidade de dispersão é ainda pior. Ao contrário, a qualidade de dispersão das amostras da invenção possuindo uma MM_{sol} nessa gama permanece excelente. As formas de realização preferidas mostradas na Fig. 11 possuindo MM_{sol} entre $0,35 \times 10^6$ e $1,1 \times 10^6$ ficam bem abaixo do limite de macro-dispersão preferido de 0,2%. Pode observar-se que os compósitos elastómeros da invenção compreendendo negros de fumo da Região II proporcionam um equilíbrio entre a qualidade da macro-dispersão e MM_{sol} que não podia ser anteriormente obtido.

Amostras de Negro de Fumo da Região III

As amostras da invenção compreendendo negros de fumo possuindo propriedades morfológicas (isto é, estruturas e área superficial) da Região III na Fig. 8, e as amostras de controlo correspondentes descritas acima feitas com esses negros de fumo da Região III são comparadas no gráfico semi-logarítmico da Fig. 12. Especificamente, a Fig. 12 mostra os valores de macro-dispersão e os valores de MM_{sol} das amostras da invenção e das amostras de controlo correspondentes compreendendo os negros de fumo N351 e Sterling 6740, a uma carga de negro de fumo que vai desde 30 phr até 70 phr e uma carga de óleo de diluição que vai desde 0phr até 20 phr. Observa-se uma excelente dispersão do negro de fumo na Fig. 12 para todas as amostras da invenção, representando formas de realização preferidas de compósitos elastómeros de acordo com a presente descrição. Todas as amostras da invenção estão vantajosamente abaixo da linha 121 na Fig. 12, enquanto todas as amostras de

controlo têm uma dispersão pior, encontrando-se acima da linha 121. Na realidade, as formas de realização preferidas mostradas na Fig. 12, compreendendo negros de fumo da Região III, situam-se a um valor de D(%) de 0,1% ou menos, até mesmo para um valor de MM_{sol} que excede vantajosamente $0,3 \times 10^6$ e até mesmo $0,7 \times 10^6$. Os dados mostrados na Fig. 12 revelam claramente que a qualidade da macro-dispersão dos novos compósitos elastómeros aqui descritos compreendendo negro de fumo da Região III, sobre uma gama lata de valores de MM_{sol}, é significativamente superior à realizável utilizando ingredientes comparáveis nos métodos de mistura a seco precedentes. Os valores de macro-dispersão para os compósitos elastómeros da invenção mostrados na Fig. 12 são descritos pelas equações seguintes:

$$\mathbf{D(\%) < 0,1\%} \qquad \mathbf{(7)}$$

quando MM_{sol} é inferior a $0,35 \times 10^6$; e

$$\mathbf{\log D < \log(0,1) + 2,0 \times [MM_{sol} - (0,30 \times 10^6)] \times 10^{-6}} \qquad \mathbf{(8)}$$

quando $0,30 \times 10^6 < MM_{sol} < 1,1 \times 10^6$.

Reconhecer-se-á que um D (%) de 0,1% é a qualidade limiar da macro-dispersão para todos os negros de fumo na Região III para concentrados de borracha natural de acordo com a presente invenção, e $0,3 \times 10^6$ é o valor limiar da MM_{sol}. Isto é, nenhum dos concentrados secos atingiu uma qualidade de macro-dispersão de 0,1% a qualquer MM_{sol}, até mesmo depois de misturar suficientemente a seco para degradar a

MM_{sol} abaixo de 35 × 10^6, como descrito pela Equação (7) acima. Quando a MM_{sol} das amostras de controlo de concentrado seco mostradas na Fig. 12 se situa entre 0,30 × 10^6 e 1,1 × 10^6, a qualidade de dispersão é ainda pior. Ao contrário, a qualidade de dispersão das amostras da invenção possuindo MM_{sol} nessa gama permanece excelente. As formas de realização preferidas mostradas na Fig. 12 possuindo MM_{sol} entre 0,30 × 10^6 e 1,1 × 10^6 ficam bem abaixo do limite de macro-dispersão preferido de 0,2%, e, na realidade, situam-se no valor de D(%) de 0,1% ou menos. Pode observar-se que os compósitos elastómeros da presente invenção compreendendo negros de fumo da Região III proporcionam um equilíbrio entre a qualidade da macro-dispersão e MM_{sol} que não podia ser anteriormente obtido.

Comparações de Amostras Adicionais

Os valores de macro-dispersão para as amostras da invenção são mostrados graficamente nos gráficos semi-logarítmicos das Fig. 13 até 21, como uma função dos seus valores de MM_{sol}, como nas Fig. 8 até 12 discutidas acima. Mais especificamente, nas Fig. 13 até 21 todas as amostras da invenção descritas acima compreendendo um negro de fumo particular (estando limitadas àquelas com uma carga específica de negro de fumo quando assim indicado) são mostradas em conjunto num único gráfico semi-logarítmico juntamente com as amostras de controlo correspondentes. (Ver as legendas acima que dão os números de referência das amostras da invenção e amostras de controlo incluídas em cada figura.) Assim, a Fig. 13 mostra a qualidade de dispersão e MM_{sol} de amostras da invenção e de controlo descritas acima compreendendo 55 phr de negro de fumo N330. Os dados mostrados na Fig. 13 revelam claramente que a

qualidade da macrodispersão dos novos compósitos elastómeros da invenção, compreendendo negro de fumo N330, sobre uma gama lata de valores de MM_{sol}, é significativamente superior aos das amostras de controlo. A macro-dispersão para os compósitos elastómeros da invenção compreendendo negro de fumo N330, com o se mostra na Fig. 13 é descrita pelas equações seguintes:

$$\mathbf{D(\%) < 1\% \quad (9)}$$

quando $MM_{sol} < 0,6 \times 10^6$; e

$$\mathbf{\log D < \log(1) + 2,5 \times [MM_{sol} - (0,6 \times 10^6)] \times 10^{-6} \quad (10)}$$

quando $0,6 \times 10^6 < MM_{sol} < 1,1 \times 10^6$.

Nenhum dos concentrados mastigados secos atingiu uma qualidade de macro-dispersão de 1,0% a qualquer MM_{sol}, até mesmo depois de misturar suficientemente a seco para degradar a MM_{sol} abaixo de $0,6 \times 10^6$ (ver Equação 9, acima). Nas amostras de controlo compreendendo 55 phr de negro de fumo N330 nas quais a MM_{sol} foi mantida entre $0,6 \times 10^6$ e $1,1 \times 10^6$, o valor de D(%)é ainda mais elevado, tal como mais do que 4% de área não dispersada.

A Fig. 14 mostra a qualidade de dispersão e MM_{sol} das amostras da invenção e de controlo descritas acima compreendendo negro de fumo REGAL® 250. Amostras da invenção e de controlo seleccionadas mostradas na Fig. 14 compreenderam óleo, como descrito acima. Os dados mostrados na Fig. 14 revelam claramente que a qualidade da macro-

dispersão dos novos compósitos elastómeros da invenção compreendendo negro de fumo REGAL® 250, sobre uma gama lata de valores de MM_{sol}, é significativamente superior ao das amostras de controlo. Os valores de macro-dispersão para os compósitos elastómeros da invenção compreendendo negro de fumo REGAL® 250, como se mostra na Fig. 14 são descritos pelas equações seguintes:

$$\mathbf{D(\%) < 1\% \quad (9)}$$

quando $MM_{sol} < 0,6 \times 10^6$; e

$$\mathbf{\log D < \log(1) + 2,5 \times [MM_{sol} - (0,6 \times 10^6)] \times 10^{-6} \quad (10)}$$

quando $0,6 \times 10^6 < MM_{sol} < 1,1 \times 10^6$.

Nenhuma das amostras de controlo atingiu uma qualidade de macro-dispersão de 1,0% ou melhor a qualquer MM_{sol}, até mesmo depois de misturar suficientemente a seco para degradar a MM_{sol} abaixo de $0,6 \times 10^6$. Ao contrário, os compósitos elastómeros da invenção compreendendo negro de fumo Regal® 250 e possuindo uma MM_{sol} superior a $0,6 \times 10^6$ têm uma macro-dispersão excelente, tal como um D(%) inferior a 0,2%. As propriedades de composto e as características de desempenho das amostras da invenção e de controlo mostradas na Fig. 14, compreendendo negro de fumo REGAL® 250, são indicadas no Quadro 27 abaixo. Pode observar-se que a amostra da invenção nº 4 tem uma resistência excepcionalmente boa à propagação de fissuras, como indicado pelo valor muito baixo da velocidade de propagação de fissuras de apenas 0,92 cm/milhão de ciclos.

Na realidade, a amostra invenção é de longe superior às amostras de controlo correspondentes. Julga-se que isto seja devido, em grande medida, a uma melhor MM_{sol} e a uma melhor macro-dispersão do negro de fumo na amostra da invenção, como se discutiu acima.

Quadro 27 Propriedades de Composto de Compostos NR Contendo Negro de Fumo REGAL 250 a uma Carga de 55 phr

Nº Amostra	*Mooney ML(1+4) a 100ºC*	*Dureza*	*E100 MPa (psi)*	*E300 MPa (psi)*	*Tracção MPa (psi)*	*EB (%)*
controlo 33	60,63	55,35	1,25 (181,26)	6,89 (999,82)	28,2 (4090,24)	675,0
controlo 34	73,58	57,80	1,62 (235,14)	8,92 (1293,88)	27,4 (3978,24)	595,0
controlo 35	81,49	58,65	1,68 (243,66)	8,72 (1265,26)	28,3 (4103,41)	613,0
controlo 36	84,04	59,95	1,68 (244,23)	8,38 (1215,87)	27,3 (3960,32)	614,0
controlo 37	57,35	56,75	1,51 (218,70)	8,69 (1259,99)	28,4 (4119,85)	502,0
controlo 38	60,10	57,05	1,49 (216,75)	8,32 (206,60)	27,7 (4023,65)	620,0
controlo 39	68,28	57,25	1,55 (225,44)	8,66 (1256,23)	28,5 (4134,06)	621,0
controlo 40	77,40	59,10	1,76 (255,15)	9,18 (1330,87)	28,0 (4059,01)	597,0
controlo 41	44,40	56,25	1,49 (216,00)	8,38 (1214,78)	27,9 (4038,68)	618,0
controlo 42	47,96	56,50	1,48 (214,53)	8,29 (1202,93)	27,2 (3944,05)	613,0
controlo 43	49,84	57,05	1,53 (221,26)	8,47 (1229,07)	27,7 (4018,24)	611,0
controlo 44	50,10	56,60	1,45 (210,50)	7,87 (1140,90)	28,0 (4058,33)	638,0
controlo 45	36,82	52,90	1,22 (177,47)	6,78 (982,86)	26,1 (3790,56)	533,0
controlo 46	38,23	54,50	1,37 (198,63)	7,66 (1111,04)	26,6 (3860,56)	629,0
controlo 47	35,35	54,6C	1,37 (199,03)	7,65 (1110,00)	26,7 (3871,49)	505,0
controlo 48	40,58	55,50	1,41 (204,52)	7,86 (1139,94)	27,3 (3961,06)	632,0
Invenção 4	71,97	57,00	1,50 (218,18)	8,48 (1230,30)	27,8 (4036,30)	611,0

Nº Amostra	**ressalto**	**Velocidade de propagação de fissuras (cm/milhão de ciclos)**	**Abrasão perda (g)**	**Tangente δ a 0ºC**	**Tangente δ a 60ºC**
controlo 33	64,50	2,00	0,191	0,167	0,091
controlo 34	64,55	1,83	0,182	0,155	0,083
controlo 35	63,75	238	0,192	0,150	0,091
controlo 36	63,30	1,42	0,180	0,162	0,091
controlo 37	64,65	3,00	0,168	0,176	0,100
controlo 38	63,45	2,99	0,163	0,184	0,099
controlo 39	63,90	2,17	0,186	0,170	0,092
controlo 40	62,30	1,69	0,182	0,175	0,093
controlo 41	64,20	2,84	0,190	0,189	0,102
controlo 42	64,20	3,24	0,182	0,168	0,103
controlo 43	64,50	3,52	0,177	0,183	0,101
controlo 44	63,90	3,50	0,179	0,185	0,104
controlo 45	63,80	3,86	0,199	0,197	0,104
controlo 46	64,30	3,94	0,191	0,184	0,107
controlo 47	64,35	3,81	0,192		0,106
controlo 48	63,65	3,46	0,180	0,182	0,110
Invenção 4	64,70	0,92	0,190	0,148	0,096

A Fig. 15 mostra a qualidade de dispersão e MM_{sol} das amostras da invenção e de controlo descritas acima

compreendendo negro de fumo BLACK PEARL® 800 a uma carga de 55 phr. Os dados mostrados na Fig. 15 revelam claramente que a qualidade da macro-dispersão dos novos compósitos elastómeros da invenção compreendendo negro de fumo Black Pearl® 800, é significativamente superior ao das amostras de controlo. Os valores de macro-dispersão para os compósitos elastómeros da invenção compreendendo negro de fumo Black Pearl® 800, como se mostra na Fig. 15, são descritos pelas equações seguintes:

$$\mathbf{D(\%) < 1,5\%} \quad \mathbf{(11)}$$

quando $MM_{sol} < 0,65 \times 10^6$; e

$$\mathbf{\log D < \log(1,5) + 2,5 \times [MM_{sol} - (0,65 \times 10^6)] \times 10^{-6}} \quad \mathbf{(12)}$$

quando $0,65 \times 10^6 < MM_{sol} < 1,1 \times 10^6$.

Nenhuma das amostras de controlo atingiu uma qualidade de macro-dispersão de 1,0% ou melhor a qualquer MM_{sol}, até mesmo depois de misturar suficientemente a seco para degradar a MM_{sol} abaixo de $0,65 \times 10^6$. Ao contrário, os compósitos elastómeros da invenção compreendendo negro de fumo Black Pearl® 800 e possuindo uma MM_{sol} superior a $0,65 \times 10^6$ têm uma macro-dispersão excelente, tal como um D(%) inferior a 0,2%. As propriedades do composto e as características de desempenho para as amostras da invenção e de controlo mostradas na Fig. 15, compreendendo negro de fumo Black Pearl® 800, são indicadas no Quadro 28 abaixo. Pode observar-se que a amostra da invenção nº 8 tem uma resistência excepcionalmente boa à propagação de fissuras,

como indicado pelo valor da sua velocidade de propagação de fissuras muito baixo de apenas 0,27 cm/milhão de ciclos. Na realidade, as amostras da invenção são de longe superiores às amostras de controlo correspondentes. Julga-se que isto seja devido, em grande medida, à melhor MM_{sol} e macro-dispersão do negro de fumo na amostra da invenção, como se discutiu acima.

Quadro 28 Propriedades de Composto de Compostos NR Contendo Negro de Fumo BLACK PEARL 800 a uma Carga de 55 phr

Nº Amostra	*Mooney ML(1+4) a 100ºC*	*Dureza*	*E100 MPa (psi)*	*E300 MPa (psi)*	*Tracção MPa (psi)*	*EB (%)*
controlo 113	110,5	66,4	2,38 (345,0)	9,19 (1333,0)	26,7 (3878,0)	598
controlo 114	109,0	67,3	2,53 (367,0)	9,84 (1427,0)	27,8 (4033,0)	606
controlo 115	106,4	67,2	2,50 (363,0)	9,04 (1311,0)	26,9 (3896,0)	610
controlo 116	105,7	69,0	2,22 (322,0)	8,29 (1202,0)	26,6 (3856,0)	626
controlo 117	110,6	67,1	2,18 (316,0)	9,65 (1400,0)	28,8 (4180,0)	616
controlo 118	118,9	67,1	2,14 (310,0)	9,62 (1395,0)	27,4 (3967,0)	607
controlo 119	111,9	67,7	2,13 (309,0)	9,12 (1323,0)	28,6 (4149,0)	634
controlo 120	110,6	67,6	2,57 (373,0)	8,19 (1188,0)	29,0 (4199,0)	653
controlo 121	114,7	66,3	1,98 (287,0)	8,20 (1262,0)	29,9 (4329,0)	667
controlo 122	110,6	65,8	1,99 (288,0)	8,43 (1223,0)	29,1 (4217,0)	659
controlo 123	115,0	67,5	1,93 (280,0)	8,84 (1282,0)	28,1 (4071,0)	624
controlo 124	116,5	66,5	2,13 (309,0)	9,57 (1388,0)	28,7 (4166,0)	623
controlo 125	113,4	65,4	1,94 (281,0)	8,78 (1274,0)	27,4 (3978,0)	631
controlo 126	101,4	66,8	1,93 (280,0)	8,43 (1222,0)	29,0 (4206)	656
controlo 127	105,5	60,4	1,81 (262,0)	7,93 (1150,0)	28,7 (4167,0)	670
controlo 128	110,7	66,8	2,01 (292,0)	8,97 (1301,0)	29,0 (4209,0)	643
invenção 8	131,3	62,5	1,57 (227,0)	8,90 (1291,0)	23,6 (3418,0)	532

Nº Amostra	**ressalto**	**Velocidade de propagação de fissuras (cm/milhão de ciclos)**	**Abrasão perda (g)**	**Tangente δ a 0ºC**	**Tangente δ a 60ºC**
controlo 113	44,7	3,14	0,148	0,281	0,184
controlo 114	45,0	2,72	0,125	0,274	0,185
controlo 115	47,0	2,54	0,163	0,233	0,171
controlo 116	46,6	2,41	0,194	0,244	0,163
controlo 117	40,9	4,56	0,086	0,327	0,214
controlo 118	41,8	2,80	0,112	0,335	0,225
controlo 119	41,7	4,33	0,091	0,321	0,216
controlo 120	42,1	3,89	0,095	0,301	0,207
controlo 121	39,2	3,38	0,075	0,312	0,256
controlo 122	38,7	4,58	0,108	0,344	0,236
controlo 123	40,2	4,79	0,103	0,329	0,232
controlo 124	41,7	3,78	0,102	0,321	0,209
controlo 125	38,9	3,40	0,076	0,352	0,248
controlo 126	38,1	5,57	0,070	0,355	0,241
controlo 127	38,2	4,79	0,073	0,346	0,254
controlo 128	39,4	3,40	0,113	0,357	0,23
invenção 8	44,8	0,27	0,130	0,297	0,199

A Fig. 16 mostra a qualidade de dispersão e MM_{sol} das amostras da invenção e de controlo descritas acima compreendendo negro de fumo N326 a uma carga de 55 phr. Os dados mostrados na Fig. 16 revelam claramente que a qualidade da macro-dispersão dos novos compósitos elastómeros da invenção compreendendo negro de fumo N326 é significativamente superior ao das amostras de controlo. Os valores de macro-dispersão para os compósitos elastómeros da invenção compreendendo negro de fumo N326, como se mostra na Fig. 16, são descritos pelas equações seguintes:

$$\mathbf{D(\%) < 1\% \quad (13)}$$

quando $MM_{sol} < 0,7 \times 10^6$; e

$$\mathbf{\log D < \log(1) + 2,5 \times [MM_{sol} - (0,7 \times 10^6)] \times 10^{-6} \quad (14)}$$

quando $0,7 \times 10^6 < MM_{sol} < 1,1 \times 10^6$.

Nenhuma das amostras de controlo atingiu uma qualidade de macro-dispersão de 1,0% ou melhor a qualquer MM_{sol}, até mesmo depois de misturar suficientemente a seco para degradar a MM_{sol} abaixo de $0,7 \times 10^6$. Ao contrário, os compósitos elastómeros da invenção compreendendo negro de fumo N326 e possuindo uma MM_{sol} superior a $0,7 \times 10^6$ têm excelente macro-dispersão, tal como um D(%) não superior a 0,2%. As propriedades de composto e características de desempenho para as amostras da invenção e de controlo mostradas na Fig. 16, compreendendo negro de fumo N326 são indicadas no Quadro 29 abaixo. Pode observar-se que a amostra da invenção nº 9 tem uma resistência excepcionalmente boa à propagação de fissuras, como indicado pelo valor da sua velocidade de propagação de fissuras muito baixo de apenas 0,77 cm/milhão de ciclos. Na realidade, a amostra da invenção é de longe superior às

amostras de controlo correspondentes. Julga-se que isto seja devido, em grande medida, à melhor MM_{sol} e macro-dispersão do negro de fumo na amostra da invenção, como se discutiu acima.

Quadro 29 Propriedades de Composto de Compostos NR Contendo Negro de Fumo N326 a uma Carga de 55 phr

Nº Amostra	*Mooney ML(1+4) a 100ºC*	*Dureza*	*E100 MPa (psi)*	*E300 MPa (psi)*	*Tracção MPa (psi)*	*EB (%)*
controlo 145	64,5	60,5	1,99 (289)	11,8 (1713)	27,0 (3921)	548
controlo 146	88,2	62,4	2,34 (340)	12,4 (18,02)	28,2 (4094)	553
controlo 147	91,7	63,3	2,70 (391)	13,2 (1917)	27,5 (3991)	528
controlo 148	96,8	64,3	2,25 (326)	11,5 (1664)	27,9 (4045)	572
controlo 149	62,4	61,5	2,14 (310)	12,2 (1763)	27,8 (4029)	552
controlo 150	67,7	62,6	2,25 (326)	12,8 (1855)	28,0 (4055)	551
controlo 151	76,5	60,6	1,98 (287)	11,3 (1642)	27,7 (4015)	575
controlo 152	79,4	60,1	2,27 (329)	11,8 (1720)	27,4 (3980)	559
controlo 153	57,2	79,4	1,24 (2,82)	11,2 (16,23)	27,4 (3968)	579
controlo 154	57,2	62,8	2,44 (354)	13,0 (1889)	26,7 (3879)	525
controlo 155	57,3	62,2	2,23 (323)	12,2 (1763)	27,0 (3918)	556
controlo 156	60,1	61,9	2,14 (310)	11,5 (1667)	27,0 (3918)	564
controlo 157	45,1	61,2	2,26 (328)	12,1 (1748)	26,0 (3768)	533
controlo 158	50,1	60,6	2,17 (328)	12,0 (1740)	26,3 (3717)	546
controlo 159	53,2	61,3	2,11 (306)	11,6 (1675)	26,8 (3886)	563
controlo 160	50,5	62,6	2,28 (331)	12,1 (1752)	26,8 (3884)	549
invenção 9	77,8	60,9	1,91 (277)	10,8 (1563)	28,7 (4167)	593
Nº Amostra	**ressalto**	**Velocidade de propagação de fissuras (cm/milhão de ciclos)**		**Abrasão perda (g)**	**Tangente δ a 0ºC**	**Tangente δ a 60ºC**
controlo 145	57,8	2,84		0,0952	0,225	0,129
controlo 146	58,1	252		0,0887	0,217	0,126
controlo 147	57,6	2,03		0,0946	0,205	0,123
controlo 148	56,3	1,63		0,0927	0,221	0,129
controlo 149	572	3,39		0,0827	0,234	0,142
controlo 150	56,8	2,77		0,0866	0,234	0,150
controlo 151	55,6	2,61		0,0933	0,241	0,149
controlo 152	54,5	279		0,0857	0,249	0,155
controlo 153	55,4	3,12		0,0911	0,258	0,170
controlo 154	56,0	3,35		0,0958	0,241	0,147
controlo 155	55,4	3,63		0,0811	0,254	0,152
controlo 156	54,9	3,55		0,0906	0,261	0,153
controlo 157	55,5	3,02		0,0931	0,254	0,149
controlo 158	55,4	3,81		0,0914	0,249	0,150
controlo 159	54,9	3,23		0,0933	0,240	0,158
controlo 160	55,2	3,19		0,0942	0,246	0,163
invenção 9	58,4	0,77		0,0939	0,225	0,136

A Fig. 17 mostra a qualidade de dispersão e MM_{sol} das amostras da invenção e de controlo descritas acima

compreendendo negro de fumo REGAL (marca registada) 660. Amostras seleccionadas da invenção e de controlo mostradas na Fig. 17 compreendiam óleo, como descrito acima. Os dados mostrados na Fig. 17 revelam claramente que a qualidade da macro-dispersão dos novos compósitos elastómeros da invenção compreendendo negro de fumo REGAL ® 660, sobre uma gama lata de valores de MM_{sol}, é significativamente superior ao das amostras de controlo. Os valores de macro-dispersão para os compósitos elastómeros da invenção compreendendo negro de fumo REGAL ® 660, como mostrados na Fig. 17 são descritos pelas equações seguintes:

$$\mathbf{D(\%) < 1\% \quad (15)}$$

quando $MM_{sol} < 0,6 \times 10^6$; e

$$\mathbf{\log D < \log(1) + 2,5 \times [MM_{sol} - (0,6 \times 10^6)] \times 10^{-6} \quad (16)}$$

quando $0,6 \times 10^6 < MM_{sol} < 1,1 \times 10^6$.

Nenhuma das amostras de controlo atingiu uma qualidade de macro-dispersão de 1,0% ou melhor a qualquer MM_{sol}, até mesmo depois de misturar suficientemente a seco para degradar a MM_{sol} abaixo de $0,6 \times 10^6$. Ao contrário, os compósitos elastómeros da invenção compreendendo negro de fumo Regal® 660 e possuindo um MM_{sol} superior a $0,6 \times 10^6$ têm excelente macro-dispersão, tal como um D(%) inferior a 0,2%. As propriedades do composto e características de desempenho para a amostra da invenção nº 10 e várias amostras de controlo mostradas na Fig. 17, compreendendo negro de fumo Regal® 660, são indicadas no Quadro 30 abaixo. Pode observar-se que a amostra da invenção nº 10 tem uma resistência excepcionalmente boa à propagação de fissuras, como indicado pelo valor da sua velocidade de propagação de fissuras muito baixo de apenas 0,69 cm/milhão

de ciclos. Na realidade, as amostras da invenção são de longe superiores às amostras de controlo correspondentes. Julga-se que isto seja devido, em grande medida, à melhor MM_{sol} e macro-dispersão do negro de fumo na amostra da invenção, como se discutiu acima.

Quadro 30 Propriedades de Composto de Compostos NR Contendo Negro de Fumo REGAL 660 a uma Carga de 55 phr

Nº Amostra	*Mooney ML(1+4) a 100ºC*	*Dureza*	*E100 MPa (psi)*	*E300 MPa (psi)*	*Tracção MPa (psi)*	*EB (%)*
controlo 177		61,0	1,47 (213)	6,50 (942)		702
controlo 178	87,6	63,2	1,60 (232)	6,50 (943)	27,6 (4002)	694
controlo 179	87,1	64,9	1,97 (285)	7,82 (1134)	27,7 (4016)	644
controlo 180	85,6	64,0	1,87 (271)	8,26 (1198)	28,0 (4058)	618
controlo 181	80,1	51,0	1,42 (206)	6,52 (945)	28,3 (4098)	661
controlo 182	93,4	59,0	1,32 (192)	5,76 (8,35)	27,1 (3924)	733
controlo 183	89,0	61,0	1,48 (215)	6,34 (920)	28,5 (4134)	698
controlo 184	83,4	62,4	1,54 (223)	6,87 (996)	29,2 (4236)	694
controlo 185	70,1	60,0	1,23 (178)	5,47 (794)	26,0 (3768)	717
controlo 186	69,8	60,3	1,35 (196)	6,34 (920)	27,9 (4051)	666
controlo 187	76,7	63,5	1,15 (166)	5,91 (866)	28,7 (4157)	720
controlo 188	72,1	62,0	1,32 (191)	6,09 (883)	28,8 (4182)	704
controlo 189	54,3	61,2	1,53 (222)	7,44 (1079)	29,2 (4240)	674
controlo 190	55,7	61,1	1,33 (193)	6,50 (942)	28,4 (4125)	692
controlo 191		65,0				
controlo 192	61,1	60,4	1,32 (191)	6,22 (9,2)	28,9 (4189)	710
invenção 10	88,1	62,9	1,72 (249)	8,29 (12,02)	29,6 (4292)	634

Nº Amostra	**ressalto**	**Velocidade de propagação de fissuras (cm/milhão de ciclos)**	**Abrasão perda (g)**	**Tangente δ a 0ºC**	**Tangente δ a 60ºC**
controlo 177	54,6				0,131
controlo 178	55,6	2,34	0,1649	0,194	0,129
controlo 179	53,7	2,78	0,1620	0200	0,140
controlo 180	52,9	2,98	0,1385	0,220	0,153
controlo 181	51,0	3,41	0,1189	0,267	0,185
controlo 182	49,9	3,11	0,1076	0,270	0,194
controlo 183	50,1	3,15	0,1086	0,264	0,192
controlo 184	48,0	3,11	0,1085	0,284	0,208
controlo 185	47,5	4,59	0,0937	0,306	0,209
controlo 186	48,5	4,06	0,1008	0,295	0,211
controlo 187	47,7	3,53	0,1041	0,297	0,198
controlo 188	47,8	3,79	0,0985	0,285	0,207
controlo 189	47,5	3,71	0,0957	0,306	0,203
controlo 190	46,8	4,14	0,0962	0,300	0,200
controlo 191	47,4				0,226
controlo 192	46,5	4,78	0,0897	0,301	0,226
invenção 10	48,2	0,69	0,0942	0,271	0,178

A Fig. 18 mostra a qualidade de dispersão e MM_{sol} de amostras da invenção e de controlo descritas acima compreendendo negro de fumo N234. Amostras seleccionadas da invenção e de controlo mostradas na Fig. 18 compreendiam óleo, como descrito acima. Os dados mostrados na Fig. 18 revelam claramente que a qualidade da macro-dispersão dos novos compósitos elastómeros da invenção compreendendo negro de fumo N234, sobre uma gama lata de valores de MM_{sol}, é significativamente superior ao das amostras de controlo. Os valores de macro-dispersão para os compósitos elastómeros da invenção compreendendo negro de fumo N234, como se mostra na Fig. 18, são descritos pelas equações seguintes:

$$\mathbf{D(\%) < 0,3\%} \qquad \mathbf{(17)}$$

quando $MM_{sol} < 0,35 \times 10^6$; e

$$\mathbf{\log D < \log(0,3) + 2,8 \times [MM_{sol} - (0,35 \times 10^6)] \times 10^{-6}} \qquad \mathbf{(18)}$$

quando $0,35 \times 10^6 < MM_{sol} < 1,1 \times 10^6$.

Nenhuma das amostras de controlo atingiu uma qualidade de macro-dispersão de 0,3% ou melhor a qualquer MM_{sol}, até mesmo depois de misturar suficientemente a seco para degradar a MM_{sol} abaixo de $0,35 \times 10^6$. Ao contrário, os compósitos elastómeros da invenção compreendendo negro de fumo N234 e possuindo uma MM_{sol} maior do que $0,35 \times 10^6$ têm excelente macro-dispersão, tal como um D(%) não superior a 0,3% ou até mesmo 0,2%. As propriedades de composto e características de desempenho para a amostra da invenção nº 14 e várias amostras de controlo mostradas na Fig. 18, compreendendo negro de fumo N234, são indicadas no Quadro 31 abaixo. Pode observar-se que a amostra da invenção nº 14 tem boa resistência à propagação de fissuras, como indicado

pelo seu valor de propagação de fissuras de apenas 2,08 cm/milhão de ciclos.

Quadro 31 Propriedades de Composto de Compostos NR Contendo Negro de Fumo N234 a uma Carga de 55 phr

Nº Amostra	*Mooney ML(1+4) a 100ºC*	*Dureza*	*E100 MPa (psi)*	*E300 MPa (psi)*	*Tracção MPa (psi)*	*EB (%)*
controlo 273	94,5	68,0	2,66 (386)	14,3 (2077)	25,6 (3718)	511
controlo 274	121,6	69,6	3,20 (464)	15,9 (2299)	27,1 (3925)	501
controlo 275	121,4	72,5	3,89 (564)	17,6 (2545)	27,5 (3994)	472
controlo 276	132,2	71,9	3,52 (511)	15,6 (2259)	27,3 (3964)	520
controlo 277	79,6	68,5	3,23 (468)	16,9 (2453)	26,6 (3857)	469
controlo 278	96,3	70,0	3,66 (531)	17,2 (2499)	26,7 (3874)	469
controlo 279	108,6	69,0	2,80 (406)	14,7 (2131)	26,6 (3863)	532
controlo 280	120,3	71,5	3,28 (476)	15,7 (2273)	26,6 (3852)	502
controlo 281	76,4	69,7	3,83 (556)	18,8 (2723)	27,8 (4027)	451
controlo 282	89,8	69,8	3,81 (553)	17,8 (2574)	26,9 (3896)	465
controlo 283	93,6	69,6	3,49 (506)	16,7 (2416)	26,7 (3867)	475
controlo 284	106,7	71,8	3,63 (526)	16,4 (2384)	26,1 (3788)	484
controlo 285	73,3	69,3	3,65 (529)	17,8 (2586)	26,4 (3831)	444
controlo 286	79,2	69,5	3,66 (531)	17,8 (2574)	26,6 (3856)	456
controlo 287	77,8	70,7	3,75 (544)	17,1 (2486)	26,4 (3834)	461
controlo 288	82,8	71,2	3,34 (485)	15,8 (2295)	26,2 (3799)	499
invenção 14	82,6	71,5	3,45 (500)	16,8 (2440)	26,8 (3883)	531

Nº Amostra	**ressalto**	**Velocidade de propagação de fissuras (cm/milhão de ciclos)**	**Abrasão perda (g)**	**Tangente δ a 0ºC**	**Tangente δ a 60ºC**
controlo 273	45,9	2,14	0,0563	0,285	0,183
controlo 274	47,2	1,84	0,0583	0,274	0,173
controlo 275	46,1	1,70	0,0538	0,284	0,172
controlo 276	46,9	1,21	0,0620	0,270	0,173
controlo 277	47,1	2,22	0,0628	0,305	0,173
controlo 278	45,8	2,40	0,0634	0,299	0,196
controlo 279	45,4	2,00	0,0680	0,306	0,198
controlo 280	44,2	1,81	0,0646	0,298	0,198
controlo 281	46,3	3,10	0,0598	0,293	0,174
controlo 282	46,5	2,33	0,0537	0,307	0,182
controlo 283	46,4	2,41	0,0594	0,309	0,186
controlo 284	44,2	1,99	0,0579	0,304	0,190
controlo 285	47,0	2,99	0,0554	0,295	0,178
controlo 286	45,6	2,85	0,0551	0,294	0,172
controlo 287	45,4	293	0,0569	0,305	0,187
Controlo 288	44,0	2,39	0,0647	0,316	0,198
Invenção 14	45,1	2,08	0,0698	0,310	0,198

A Fig. 19 mostra a qualidade de dispersão e MM_{sol} de amostras da invenção e de controlo descritas acima compreendendo negro de fumo N110 a uma carga de 55 phr. Os

dados mostrados na Fig. 19 revelam claramente que a qualidade da macro-dispersão dos novos compósitos elastómeros da invenção compreendendo negro de fumo N110, sobre uma gama lata de valores de MM_{sol}, é significativamente superior ao das amostras de controlo. Os valores de macro-dispersão para os compósitos elastómeros da invenção compreendendo negro de fumo N110, como se mostra na Fig. 19, são descritos pelas equações seguintes:

$$\mathbf{D(\%) < 0,5\%} \qquad \mathbf{(19)}$$

quando $MM_{sol} < 0,35 \times 10^6$; e

$$\mathbf{\log D < \log(0,5) + 2,5 \times [MM_{sol} - (0,6 \times 10^6)] \times 10^{-6}} \qquad \mathbf{(20)}$$

quando $0,35 \times 10^6 < MM_{sol} < 1,1 \times 10^6$.

Nenhuma das amostras de controlo atingiu uma qualidade de macro-dispersão de 0,5% a qualquer MM_{sol}, até mesmo depois de misturar suficientemente a seco para degradar a MM_{sol} abaixo de $0,35 \times 10^6$. Ao contrário, os compósitos elastómeros da invenção compreendendo negro de fumo N110 e possuindo uma MM_{sol} superior a $0,35 \times 10^6$ têm excelente macro-dispersão, tal como um D(%) inferior a 0,2%.

A Fig. 20 mostra a qualidade de dispersão e MM_{sol} da amostra da invenção 22 e das amostras de controlo descritas acima compreendendo negro de fumo N351 a uma carga de 33 phr. Os dados mostrados na Fig. 20 revelam claramente que a qualidade da macrodispersão dos novos compósitos elastómeros da invenção compreendendo negro de fumo N351, sobre uma gama lata de valores de MM_{sol}, é significativamente superior ao das amostras de controlo. Os valores de macro-dispersão para os compósitos elastómeros

da invenção compreendendo negro de fumo N351, como se mostra na Fig. 20, são descritos pelas equações seguintes:

$$\mathbf{D(\%) < 0,3\%} \qquad \mathbf{(21)}$$

quando $MM_{sol} < 0,55 \times 10^6$; e

$$\mathbf{\log D < \log(0,3) + 2,0 \times [MM_{sol} - (0,55 \times 10^6)] \times 10^{-6}} \qquad \mathbf{(22)}$$

quando $0,55 \times 10^6 < MM_{sol} < 1,1 \times 10^6$. Nenhuma das amostras de controlo atingiu uma qualidade de macro-dispersão de 1,0% a qualquer MM_{sol}, até mesmo depois de misturar suficientemente a seco para degradar a MM_{sol} abaixo de $0,35 \times 10^6$. Ao contrário, os compósitos elastómeros da invenção compreendendo negro de fumo N351 e possuindo uma MM_{sol} superior a $0,35 \times 10^6$ têm excelente macro-dispersão, tal como um D(%) inferior a 0,2%.

A Fig. 21 mostra a qualidade de dispersão e MM_{sol} da amostra da invenção nº 23 e de amostras de controlo descritas acima compreendendo negro de fumo STERLING® 6740 a uma carga de 55 phr. Os dados mostrados na Fig. 21 revelam claramente que a qualidade da macro-dispersão dos novos compósitos elastómeros da invenção compreendendo negro de fumo STERLING® 6740, sobre uma gama lata de valores de MM_{sol}, é significativamente superior ao das amostras de controlo. Os valores de macro-dispersão para os compósitos elastómeros da invenção compreendendo negro de fumo STERLING® 6740, como se mostra na Fig. 21 são descritos pelas equações seguintes:

$$\mathbf{D(\%) < 0,1\%} \qquad \mathbf{(23)}$$

quando $MM_{sol} < 0,3 \times 10^6$; e

$$\log D < \log(0,1) + 2,0 \times [MM_{sol} - (0,3 \times 10^6)] \times 10^{-6} \quad (24)$$

quando $0,3 \times 10^6 < MM_{sol} < 1,1 \times 10^6$.

Nenhuma das amostras de controlo atingiu uma qualidade de macro-dispersão de 0,1% ou até mesmo 0,2% a qualquer MM_{sol}, até mesmo depois de misturar suficientemente a seco para degradar a MM_{sol} abaixo de $0,3 \times 10^6$. Ao contrário, os compósitos elastómeros da invenção compreendendo negro de fumo STERLING® 6740 e possuindo uma MM_{sol} superior a $0,3 \times 10^6$ têm excelente macro-dispersão, tal como um D(%) inferior a 0,2% e até mesmo inferior a 0,1%. As propriedades de composto e características de desempenho para a amostra da invenção nº 23 e as amostras de controlo mostradas no Fig. 21, compreendendo negro de fumo STERLING ® 6740, são indicadas no Quadro 32 abaixo. Pode observar-se que a amostra da invenção nº 23 tem boa resistência à propagação de fissuras, como indicado pelo seu valor de propagação de fissuras de apenas 0,91 cm/milhão de ciclos. Na realidade, a amostra da invenção é de longe superior às amostras de controlo correspondentes. Julga-se que isto seja devido, em grande medida, à melhor MM_{sol} e macro-dispersão do negro de fumo na amostra da invenção, como se discutiu acima.

Quadro 32 Propriedades de Composto de Compostos NR Contendo Negro de Fumo STERLING 6740 a uma Carga de 55 phr

Nº Amostra	*Mooney ML(1+4) a 100ºC*	*Dureza*	*E100 MPa (psi)*	*E300 MPa (psi)*	*Tracção MPa (psi)*	*EB (%)*
controlo 412	75,50	65,1	3,22 (467,0)	15,9 (2308,0)	24,3 (3519)	451
controlo 413	85,70	65,7	3,23 (469,0)	16,0 (2314,0)	25,2 (3655)	479
controlo 414	92,70	67,7	3,19 (462,0)	15,5 (2243,0)	24,9 (3613)	472
controlo 415	99,60	66,9	3,39 (492,0)	15,6 (2260,0)	24,6 (3572)	477
controlo 416	74,50	65,8	3,59 (521,0)	17,0 (2468,0)	24,7 (3584)	445
controlo 417	78,20	67,1	3,46 (502,0)	16,4 (2372,0)	23,8 (3445)	436
controlo 418	82,00	66,0	3,68 (534,0)	16,7 (2418,0)	24,1 (3604)	453
controlo 419	86,10	67,8	3,72 (540,0)	16,1 (2330,0)	25,0 (3620)	475
controlo 420	66,70	66,0	3,55 (515,0)	16,4 (2382,0)	23,9 (3468)	444
controlo 421	76,30	67,8	3,37 (488,0)	15,9 (2310,0)	23,3 (3375)	440
controlo 422	78,30	65,8	3,78 (548,6)	16,8 (2440,0)	24,5 (3549)	442
controlo 423	82,10	66,5	3,36 (487,0)	15,3 (2219,0)	23,8 (3452)	466
controlo 424	64,80	66,5	3,73 (541,0)	16,9 (2448,0)	23,4 (3397)	426
controlo 425	67,50	66,5	3,61 (524,0)	16,4 (2374,0)	24,0 (3474)	445
controlo 426	70,30	66,9	3,77 (546,0)	16,2 (2351,0)	23,6 (3428)	446
controlo 427	71,00	68,1	3,82 (554,0)	16,1 (2340,0)	22,9 (3322)	435
controlo 428	110,50	64,8	3,13 (453,6)	15,5 (2241,0)	22,9 (3324)	443

Nº Amostra	**ressalto**	**Velocidade de propagação de fissuras (cm/milhão de ciclos)**	**Abrasão perda (g)**	**Tangente δ a 0ºC**	**Tangente δ a 60ºC**
controlo 412	59,8	5,04	0,127	0,202	0,107
controlo 413	60,0	3,63	0,128	0,203	0,108
controlo 414	59,3	3,96	0,126	0,208	0,114
controlo 415	58,8	4,56	0,12	0,217	0,118
controlo 416	60,3	5,67	0,117	0,188	0,094
controlo 417	60,0	4,67	0,112	0,202	0,104
controlo 418	59,3	4,23	0,125	0,204	0,105
controlo 419	57,5	3,22	0,122	0,218	0,117
controlo 420	60,0	4,23	0,131	0,204	0,099
controlo 421	58,8	3,84	0,127	0,206	0,105
controlo 422	59,8	3,98	0,126	0,210	0,106
controlo 423	56,8	3,85	0,12	0,213	0,117
controlo 424	58,3	4,54	0,131	0,200	0,104
controlo 425	58,8	3,65	0,129	0,207	0,100
controlo 426	58,0	3,07	0,134	0,211	0,110
controlo 427	56,9	3,25	0,126	0,217	0,115
invenção 23	57,3	0,91	0,1642	0,204	0,124

Exemplos Adicionais: Amostras vulcanizadas

Um número das amostras de concentrado descritas acima, incluindo amostras da invenção e amostras de controlo correspondentes seleccionadas, foi vulcanizado e testado. Especificamente, as amostras foram misturadas em,

conformidade com a Etapa II no Quadro 8, acima, utilizando a formulação do Quadro 9, para produzir um composto final. O composto final em cada caso foi em seguida vulcanizado num molde utilizando técnicas correntes a cerca de 150°C até se alcançar uma vulcanização quase completa. As características de desempenho das amostras vulcanizadas foram determinadas medindo as respectivas velocidades de propagação de fissuras de acordo com a técnica de medição descrita acima, isto é, utilizando uma máquina de flexão rotativa segundo a ASTM D3629-94. A máquina de flexão de tipo rotativa utilizada para medir a propagação de fissuras está comercialmente disponível e é bem conhecida. Ela é discutida, por exemplo, nos Proceedings of the International Rubber Conference, 1995 (Kobe, Japão), Paper No. 27A - 6 (p. 472 - 475). Os compostos foram testados a 100°C e a um ângulo de flexão de 45 °. É geralmente aceite pelos especialistas na técnica que a velocidade de propagação de fissuras nestes compostos é afectada pela massa molecular da borracha natural e pela qualidade de dispersão do negro de fumo isto é, pelos valores de MM_{sol} e D(%) dos compostos. MM_{sol} mais elevadas e D(%) mais baixos correlacionam bem com uma velocidade reduzida de propagação de fissuras. A velocidade de propagação de fissuras e outra informação para as amostras da invenção nº 9, 10 e 16 são indicadas no Quadro 33 abaixo. Os correspondentes resultados de ensaio para as amostras de controlo correspondentes são indicados no Quadro 34 abaixo, agrupados pela escolha do negro de fumo. Também foi medida a Tangente δ_{max} a 60°C para as amostras da invenção nº 24 - 32 e para as amostras de controlo correspondentes. Os valores de Tangente δ_{max} @ 60°C para as amostras da invenção são indicados no Quadro 35 abaixo. Os resultados de ensaio

correspondentes para as amostras de controlo são indicados no Quadro 36 abaixo.

As amostras de controlo nº 444 – 450 mostradas no Quadro 36 foram feitas de acordo com os procedimentos descritos acima para a amostra de controlo com o código M2D1 utilizando borracha natural RSS1. Todas utilizaram negro de fumo N234 ao nível de carga (phr) mostrado no Quadro 36, juntamente com 5 phr de óleo de diluição.

Quadro 33 Velocidade de Propagação de Fissuras de Amostras da Invenção

Nº Amostra Invenção	***CB/Carga/óleo***	***MM_{sol} (K)***	***CGR (cm/milhão de ciclos)***
9	N326/55/0	666	0,77
10	R660/55/0	678	0,69
16	N234/55/0	500	0,88

Quadro 34 Velocidade de Propagação de Fissuras de Amostras de Controlo

Código	*N234/55phr/0*			*Código*	*N326/55phr/0*		
	RSS1				RSS1		
	Nº Amostra	*MM_{sol} (K)*	*CGR (cm/milhão ciclos)*		*Nº Amostra*	*MM_{sol} (K)*	*CGR (cm/milhão ciclos)*
M1D1	273	585	2,14	M1D1	145	550	2,84
M1D2	274	669	1,84	M1D2	146	636	2,52
M1D3	275	759	1,70	M1D3	147	650	2,03
M1D4	276	896	1,21	M1D4	148	724	1,63
M2D1	277	580	2,22	M2D1	149	517	3,39
M2D2	278	602	2,40	M2D2	150	572	2,77
M2D3	279	631	2,00	M2D3	151	613	2,61
M2D4	280	667	1,81	M2D4	152	696	2,79
M3D1	281	457	3,10	M3D1	153	489	3,12
M3D2	282	476	2,33	M3D2	154	521	3,35
M3D3	283	493	2,41	M3D3	155	504	3,63
M3D4	384	495	1,99	M3D4	156	538	3,55
M4D1	285	372	2,99	M4D1	157	415	3,02
M4D2	286	382	2,85	M4D2	158	447	3,81
M4D3	287	381	2,93	M4D3	159	466	3,23
M4D4	288	403	2,39	M4D4	160	469	3,19

Código	N234/55phr/0			Código	N326/55phr/0		
	RSS1				RSS1		
	Nº Amostra	MM_{sol} (K)	CGR (cm/milhão ciclos)		Nº Amostra	MM_{sol} (K)	CGR (cm/milhão ciclos)
M1D1	177	674	M3D1	185	473	4,59	
M1D2	178	792	2,34	M3D2	186	506	4,06
M1D3	179	891	2,78	M3D3	187	562	3,53
M1D4	180	676	2,98	M3D4	188	559	3,79
M2D1	181	598	3,41	M4D1	189	401	3,71
M2D2	182	602	3,11	M4D2	190	426	4,14
M2D3	183	697	3,15	M4D3	191	466	
M2D4	184	659	3,11	M4D4	192	449	4,78

Quadro 35 Tangente δ a 60°C para Amostras da Invenção

Nº Amostra Invenção	Carga N234/óleo (phr)	MM_{sol} (K)	Tangente δ Max. a 60ºC
24	48/5	569	0,169
25	53/5	485	0,176
26	58/5	447	0,191
27	63/5	403	0,219
28	68/5	378	0,227
29	49/5	618	0,159
30	54/5	482	0,171
31	63/5	390	0,228
32	65/5	325	0,224

Quadro 36 Tangente δ a 60°C para Amostras de Controlo

Nº Amostra	MM_{sol} (K)	D(%)	Carga N234/ Óleo (phr)	Tangente δ Max. (a 60ºC)
444	428	0,25	37/5	0,154
445	409	0,37	42/5	0,170
446	379	0,42	46/5	0,179
447	361	0,58	51/5	0,195
448	366	0,27	53/5	0,212
449	290	0,39	58/5	0,215
450	296	0,64	63/5	0,245

Pode observar-se da comparação dos of Quadros 33 e 34 que é vantajosamente conseguida uma menor velocidade de

propagação de fissuras pelas amostras da invenção, em comparação com as amostras de controlo. A menor velocidade de propagação de fissuras correlaciona com boa durabilidade e características relacionadas para um grande número de aplicações, incluindo aplicações em pneus e semelhantes. Além disso, pode observar-se da comparação dos Quadros 35 e 36 que são conseguidos melhores valores de Tangente δ_{max} pelas amostras da invenção, isto é, valores que são menores do que os valores das amostras de controlo. Consequentemente, é conseguido um melhor desempenho pelas amostras da invenção para um grande número de aplicações em produtos incluindo, por exemplo, aplicações em pneus e semelhantes, que requerem uma histerese baixa para uma correspondente baixa resistência ao rolamento.

As características de desempenho vantajosas dos compósitos elastómeros da invenção são exemplificados pela velocidade de propagação de fissuras da amostra da invenção nº 16 compreendendo negro de fumo N234 e pelos resultados de ensaio correspondentes para as amostras de controlo nº 273 até 288 mostrados graficamente na Fig. 22. Especificamente, a Fig. 22 demonstra claramente uma correlação entre MM_{sol} e velocidade de propagação de fissuras para as amostras de controlo, bem como o impacto vantajoso da macrodispersão excelente nos compósitos elastómeros da presente invenção. Entender-se-á que os valores de MM_{sol} mostrados nas Fig. 22 - 24 e nos Quadros 33 - 36 são para os materiais concentrados antes da vulcanização. A massa molecular do material vulcanizado é interpretando como correlacionando bem com o valor de MM_{sol} do concentrado não vulcanizado. A velocidade de propagação de fissuras das amostras de controlo ao longo de uma gama de MM_{sol} de cerca de 0,25 ×

10^6 até 0,6 × 10^6 adapta-se bem ao longo de uma correlação de linha recta com a MM_{sol}. Ao contrário, a amostra da invenção nº 16 a uma MM_{sol} de 0,5 × 10^6 tem uma velocidade de propagação de fissuras significativamente melhor (isto é, menor) do que qualquer uma das amostras de controlo correspondentes, devido à melhor macro-dispersão D(%) da amostra da invenção. Isto é ainda estabelecido pelo aspecto semelhante na Fig. 23, em que a velocidade de propagação de fissuras da amostra da invenção nº 9 compreendendo negro de fumo N326 é significativamente menor do que a de qualquer uma das amostras de controlo correspondentes nº 145 até 160, e está bem abaixo da linha de correlação. De modo semelhante na Fig. 24, a excelente macro-dispersão da amostra da invenção nº 10 é vista resultar novamente num valor de propagação de fissuras que fica muito abaixo da linha de correlação entre a velocidade de propagação de fissuras e a MM_{sol} estabelecida pelas amostras de controlo correspondentes nº 177 até 192. Na Fig. 25, a Tangente δ max a 60°C é mostrada graficamente como sendo melhor, isto é, menor, para as amostras da invenção nº 24 até 28 e para as amostras da invenção nº 29 até 32 do que para as amostras de controlo correspondentes nº 444 até 450.

Os resultados superiores da propagação de fissuras discutidos acima para os compósitos elastómeros da presente invenção demonstram não só propriedades de fadiga vantajosas, mas indica também propriedades de fractura vantajosas, tais como resistência à propagação de ruptura e resistência ao corte e escamação excelentes. Os resultados superiores de histerese discutidos acima para os compósitos elastómeros desta invenção demonstram não só uma resistência ao rolamento (e corresponde maior economia de

combustível) vantajosamente baixa para aplicações em pneus para veículos motorizados, mas indica também um melhoramento vantajoso nas propriedades de desempenho relacionadas, tal como aquecimento interno acumulado reduzido. Uma ou mais destas propriedades superiores, resistência à fadiga e fractura, histerese baixa, aquecimento interno acumulado baixo, etc., tornam os compósitos elastómeros da presente invenção bem adaptados para serem utilizados em aplicações comerciais tais como aplicações em pneus e em produtos industriais de borracha. No que se refere à aplicação em pneus, várias formas de realização preferidas da invenção são particularmente bem adequadas para serem utilizadas como: banda de rodagem de pneus, especialmente na banda de rodagem de pneus radial e bias de camião, pneus de todo-o-terreno ("OTR"), pneus de aviões e semelhantes; camada interna da banda de rodagem; camada de malha; flancos; goma pneumática para pneus recauchutados; e aplicações semelhantes em pneus. As características de desempenho superiores conseguidas pelas várias formas de realização preferidas da invenção podem proporcionar uma melhor durabilidade do pneu, um melhor tempo de vida da banda de rodagem e tempo de armazenagem, uma melhor economia de combustível para os veículos motorizados e outras vantagens. No que se refere aos produtos industriais de borracha, as várias formas de realização preferidas da invenção são particularmente bem adequadas para serem utilizadas: suportes de motor, suportes pneumáticos, suportes de pontes e isoladores sísmicos, trilhas ou bandas de rodagem de tanques, correias de mineração e aplicações em produtos semelhantes. As características de desempenho superiores conseguidas pelas várias formas de realização preferidas da invenção podem

proporcionar uma melhor resistência à fadiga, durabilidade e outras vantagens para aplicações nesses produtos.

As Fig. 26 – 29 são representações gráficas da morfologia, estrutura (DBPA) e área superficial (CTAB) de negro de fumo, correspondendo duma maneira geral à Fig. 8. A região 261 de morfologia de negro de fumo na Fig. 26 inclui negros de fumo presentemente em utilização comercial em aplicações na banda de rodagem de pneus de OTR. A seta 262 indica a direcção na qual a região 261 pode ser vantajosamente prolongada de acordo com a presente invenção. As características de desempenho tais como resistência ao corte e escamação, resistência à propagação de fissuras e resistência à propagação de ruptura são interpretadas como melhorando geralmente na direcção do objecto da seta de tendência 262, contudo, no passado, para compensar a degradação destas e outras características devido à massa molecular reduzida da borracha natural e/ou pior macro-dispersão resultante da utilização de tais negros de fumo de área superficial mais elevada e menor estrutura. Os compósitos elastómeros da presente invenção podem utilizar tais negros de fumo de menor estrutura e maior área superficial indicados pela seta de tendência 262 para se conseguir materiais OTR significativamente melhorados, tendo em consideração as suas macro-dispersão e MM_{sol} excelentes.

De modo semelhante, a região 271 de morfologia de negro de fumo na Fig. 27 inclui negros de fumo presentemente em utilização comercial para aplicações na banda de rodagem de pneus de camiões e autocarros (T/B). A seta 272 indica a direcção na qual a região 271 pode ser vantajosamente

prolongada de acordo com a presente invenção. As características de desempenho, tal como a resistência ao desgaste, são interpretadas como melhorando geralmente na direcção do objecto da seta de tendência 272, contudo, no passado, para compensar a degradação destas e outras características devido à massa molecular reduzida da borracha natural e/ou pior macro-dispersão resultante da utilização de tais negros de fumo de área superficial mais elevada. Os compósitos elastómeros da presente invenção podem utilizar tais negros de fumo de área superficial mais elevada indicados pela seta de tendência 272 para conseguir materiais melhorados para a banda de rodagem de T/B, tendo em consideração as suas macro-dispersão e MM_{sol} excelentes.

De modo semelhante, as regiões 281 e 283 de morfologia de negro de fumo na Fig. 28 mostram negros de fumo presentemente em utilização comercial para a base da banda de rodagem e para a banda de rodagem de pneus de carros de passageiros (PC), respectivamente. As setas de tendência 282 e 284 indicam a direcção na qual as Regiões 281 e 283, respectivamente, podem ser vantajosamente prolongadas de acordo com a presente invenção. As características de desempenho tais como o aquecimento interno acumulado (HBU) e resistência ao rolamento são interpretadas como melhorando para a base da banda de rodagem na direcção do objecto da seta de tendência 282, contudo, no passado, para compensar a degradação destas e outras características devido à massa molecular reduzida da borracha natural e/ou pior macro-dispersão resultante da utilização de tais negros de fumo de área superficial mais elevada e menor estrutura. De modo semelhante, as características de desempenho tal como a resistência ao rolamento são

interpretadas como melhorando para a banda de rodagem de PC na direcção do objecto da seta de tendência 284, contudo, no passado, para compensar a degradação destas e outras características devido à massa molecular reduzida da borracha natural e/ou pior macro-dispersão resultante da utilização de tais negros de fumo de área superficial mais elevada e menor estrutura. Os compósitos elastómeros da presente invenção podem utilizar os negros de fumo de maior área superficial e menor estrutura indicados pelas setas 282 e 284 para se conseguir uma base banda de rodagem e banda de rodagem de PC melhoradas, respectivamente, tendo em consideração a excelente macro-dispersão e a conservação opcional da massa molecular elevada em tais compósitos elastómeros.

De modo semelhante, as regiões 291, 293 e 294 de morfologia de negro de fumo na Fig. 29 mostram negros de fumo presentemente em utilização comercial para aplicações nos flancos, ponta e zona de reforço de aço dos pneus, respectivamente. As setas de tendência 292 e 295 indicam as direcções nas quais as regiões 291 e 294, respectivamente, podem ser vantajosamente prolongadas de acordo com a presente invenção. As características de desempenho tais como o aquecimento interno acumulado (HBU) e a resistência à fadiga são interpretadas como melhorando para os flancos na direcção do objecto da seta de tendência 292, contudo, no passado, para compensar a degradação destas e outras características devido à massa molecular reduzida da borracha natural e/ou pior macro-dispersão resultante da utilização de tais negros de fumo de menor estrutura. De modo semelhante, as características de desempenho tais como o aquecimento interno acumulado, processamento e adesão a

fios metálicos são interpretadas como melhorando para materiais elastómeros da zona de reforço de aço na direcção do objecto da seta de tendência 295, contudo, no passado, para compensar a degradação destas e outras características devido à massa molecular reduzida da borracha natural e/ou pior macro-dispersão resultante da utilização de tais negros de fumo de área superficial mais elevada e menor estrutura. Os compósitos elastómeros da presente invenção podem utilizar negros de fumo de maior área superficial e/ou menor estrutura como indicados pelas setas 292 e 295 para conseguir materiais de borracha melhorados para os flancos e para a zona de reforço de aço, respectivamente, tendo em consideração a excelente macro-dispersão e a conservação opcional da massa molecular elevada de tais compósitos elastómeros.

Exemplos Adicionais: Forma de Realização Preferida e Amostras de Controlo Compreendendo Outros Enchimentos

Foram preparadas amostras adicionais de compósitos elastómeros de acordo com determinadas formas de realização preferidas da presente invenção e amostras de controlo correspondentes. Um primeiro grupo destas utilizou um enchimento de agregado de fase múltipla do tipo mencionado acima como um negro de fumo tratado com silício.

Especificamente, as amostras da invenção nº 33 - 34 utilizou negro de fumo tratado com silício ECOBLACK® comercialmente disponível de Cabot Corporation (Billerica, Massachusetts). Tal enchimento ECOBLACK® tem propriedades morfológicas, isto é, estrutura e área superficial, semelhantes às do negro de fumo N234. A amostra nº 33 utilizou 45 phr de enchimento ECOBLACK® e nenhum óleo de

diluição. A amostra nº 34 utilizou 68 phr de enchimento ECOBLACK® e nenhum óleo de diluição. As utilizações típicas de enchimento e óleo de diluição para aplicações em vários produtos são mostradas no Quadro 37, para compósitos elastómeros da invenção compreendendo borracha natural e um enchimento constituído por uma mistura de negro de fumo e sílica. Deverá entender-se que a utilização de enchimento de sílica nas composições mostradas no Quadro 37 substituirá tipicamente uma quantidade semelhante do enchimento de negro de fumo.

Quadro 37 Formulações NR Típicas para Aplicações em Pneus

Aplicação	Tipo de Negro de Fumo	Carga de Negro de Fumo	Carga de Óleo	Carga de Sílica
Banda de rodagem camião/autocarro	N110,N116,N121,N134,N220, N299	40 – 60 phr	0 –20 phr	0 –10 phr
Banda de rodagem de OTR	N110,N115,N220,N231	45 – 55 phr	5 – 10 phr	6 – 20 phr
Zona de reforço de aço	N326	50 – 75 phr	0 –6 phr	0 – 20 phr
Base da banda de rodagem camião/autocarro	N330,N550	40 – 60 phr	0 – 20 phr	
Carcaça pneumático	N326,N330,N550	40 – 60 phr	5 – 30 phr	
Flanco	N330,N351,N550	30 – 60 phr	5 – 30 phr	
Ponta	N326,N330,N351	50 – 90 phr	0 – 20 phr	
Banda de rodagem de PC LRR	N234,N299,N339,N343,N347,N351	40– 60 phr	0 – 30phr	

Um segundo grupo de amostras utilizou uma combinação ou mistura de sílica e negro de fumo. Nas formas de realização da presente invenção que utilizaram uma combinação de enchimentos de negro de fumo e sílica, é geralmente

preferido que eles sejam utilizados numa proporção em peso de pelo menos de cerca de 60:40. Isto é, o negro de fumo compreende preferencialmente pelo menos de cerca de 60 porcento em peso do enchimento para se conseguir uma boa coagulação do elastómero e para reduzir ou eliminar a reaglomeração da sílica no concentrado. Em particular, nos exemplos nº 35 – 38, como se mostra no Quadro 40, utiliza-se negro de fumo em conjunto com enchimento de SiO_2 particulado HiSil ® 233 disponível de PPG Industries (Pittsburgh, Pennsylvania, EUA), possuindo uma área superficial BET de 150 m^2/g, área superficial DBPA de 0,483 cm/100g (190 mils/100g), pH de 7 e um tamanho particulado primário de 19 nanómetros.

Todas as amostras da invenção, isto é, as amostras adicionais da invenção nº 33 – 38, foram preparadas de acordo com os procedimentos e equipamento utilizados para as amostras da invenção 1 – 32, como descrito acima. Os detalhes do processo e equipamento para cada uma das amostras da invenção nº 33 – 38 são dados no Quadro 38, abaixo. O látex em bruto ou concentrado utilizado nas amostras nº 33 – 38, consoante o caso, é o mesmo que o descrito acima com referência ao Quadro 24. Entender-se-á que os dados no Quadro 38 comparam com os proporcionados no Quadro 25, acima, para as amostras da invenção nº 1-32. O enchimento de negro de fumo “CRX2000” listado no Quadro 38 é o negro de fumo ECOBLACK® tratado com silício descrito acima.

Quadro 38 Detalhes de Produção da Amostra da Invenção

Nº Amostra Invenção	Compósito Elastómero Cabot					Ponta Bocal Pasta		Pasta de CB Conc. CB (% em peso)
	Tipo de látex	Negro de Fumo		HISN 233 Carga (phr)	Carga Óleo (phr)	Dia. cm (in)	Comprimento zona cm (in)	
		Tipo	Carga (phr)					
33	látex em bruto	CRX2000	46	0	0	0,0508 (0,020)	1,27 (0,5)	14,5
34	látex em bruto	CRX2000	58	0	0	0,0508 (0,020)	1,27 (0,5)	14,5
35	látex em bruto	N220	43	10	5	0,0635 (0,025)	1,27 (0,5)	13,9
36	látex em bruto	N234	41	9	0	0,0508 (0,020)	1,27 (0,5)	13,5
37	látex em bruto	N234	31	20	0	0,0508 (0,020)	1,27 (0,5)	14,0
38	concentrado de látex	STERLING 6740	29	20	0	0,0508 (0,020)	1,27 (0,5)	15,5

Nº Amostra Invenção	Zona de Produto Coagulado							
	1ª parte		2ª parte		3ª parte		4ª parte	
	Dia. cm (in)	Comprimento zona cm (in)	Dia. cm (in)	Comprimento zona cm (in)	Dia. cm (in)	Comprimento zona cm (in)	Dia. cm (in)	Comprimento zona cm (in)
33	0,483 (0,19)	7,62 (3,0)	0,686 (0,27)	4,06 (1,6)	0,965 (0,38)	5,84 (2,3)	1,35 (0,53)	8,13 (3,2)
34	0,483 (0,19)	7,62 (3,0)	0,686 (0,27)	4,06 (1,6)	0,965 (0,38)	5,84 (2,3)	1,35 (0,53)	8,13 (3,2)
35	0,483 (0,19)	7,62 (3,0)	0,686 (0,27)	4,06 (1,6)	0,965 (0,38)	5,84 (2,3)	1,35 (0,53)	8,13 (3,2)
36	0,483 (0,19)	7,62 (3,0)	0,686 (0,27)	4,06 (1,6)	0,965 (0,38)	5,84 (2,3)	1,35 (0,53)	8,13 (3,2)
37	0,483 (0,19)	7,62 (3,0)	0,686 (0,27)	4,06 (1,6)	0,965 (0,38)	5,84 (2,3)	1,35 (0,53)	8,13 (3,2)
38	0,483 (0,19)	7,62 (3,0)	0,686 (0,27)	4,06 (1,6)	0,965 (0,38)	5,84 (2,3)	1,35 (0,53)	8,13 (3,2)

Nº Amostra Invenção	Zona de Mistura						Microfluidizador	
	Caudal Pasta $kgms^{-1}$ (lb/min)	Velocidade da Pasta ms^{-1} (ft/s)	Antioxidante		Látex	Velocidade do Látex ms^{-1} (ft/s)	Pressão de entrada kPa (psi)	Pressão de saída kPa (psi)
			TNPP (phr)	Santoflex (phr)				
33	2,81 (6,2)	216 (710)	0,3	0,4	Em bruto	2,26 (7,4)	73,8 (10,7)	117 (17000)
34	2,81 (6,2)	216 (710)	0,3	0,4	Em bruto	1,77 (5,8)	57,2 (8,3)	117 (17000)
35	2,36 (5,2)	116 (380)	0,3	0,4	Em bruto	1,49 (4,9)	49,0 (7,1)	100 (14500)
36	2,27 (5,0)	176 (576)	0,3	0,4	Em bruto	1,31 (4,3)	42,8 (6,2)	69,0 (10000)
37	2,18 (4,8)	168 (550)	0,3	0,4	Em bruto	1,25 (4,1)	40,7 (5,9)	65,5 (9500)
38	2,31 (5,1)	177 (508)	0,3	0,4	Conc	0,67 (2,2)	22,1 (3,2)	62,1 (9000)

Nº Amostra Invenção	Pressão da Ponta do Bocal da Pasta MPa (psi)	Drenagem		Secagem e Arrefecimento		Tipo de Misturadora	Produção Velocidade kgh^{-1} (lb/h)	Nº Amostra Invenção
		Humidade inicial granulado (%)	Humidade final granulado (%)	Temp. produto °C (°F)	Humidade produto (%)			
33	-	77,5	>8,0	224 (435)	0,2	Bloco em T	29,9 (66)	33
34	-	78,0	1,6	243 (470)	0,3	Bloco em T	23,6 (52)	34
35	11,4 (1650)	77,9	>4,0	182 (360)	0,4	Bloco em T	24,5 (54)	35
36	20,7 (3000)	79,2	1,0	246 (475)	0,5	Bloco em T	17,7 (39)	36
37	20,2 (2930)	78,9	12,3	224 (435)	0,4	Bloco em T	15,4 (34)	37
38	17,9 (2600)	69,7	4,2	235 (455)	0,2	Bloco em T	21,8 (48)	38

As amostras de controlo 451-498 foram preparadas de acordo com os procedimentos e equipamento descritos acima para as amostras de controlo nº 1-450. O código de processamento (ver Quadro 13 acima), a carga de enchimento, borracha, MM_{sol} e macrodispersão para os concentrados 451-466 são indicados abaixo no Quadro 39. O código de processamento, e os valores da carga de enchimento, borracha, MM_{sol} e macro-dispersão das amostras da invenção nº 33-38 (juntamente com as cargas de enchimento e óleo para referência conveniente) são mostradas no Quadro 40. Observar-se-á a partir do Quadro 39 que as amostras de controlo 451-466 correspondem em termos de composição às amostras da invenção nº 33 e 34. De modo semelhante, as amostras de controlo nº 467-498 correspondem às amostras da invenção nº 35-38.

Quadro 39

Código	CRX 20000/44/0			CRX 20000/58/0		
	RSS1			RSS1		
	Amostra Nº	*MM_{sol} (K)*	*D(%)*	*Amostra Nº*	*MM_{sol} (K)*	*D(%)*
M2		909			909	
M3		590			590	
M2D1	451	461	3,48	459	333	8,61
M2D2	452	474	3,68	460	392	5,71
M2D3	453	489	7,17	461	388	9,48
M2D4	454	515	6,28	462	394	8,05
M3D1	455	393	2,89	463	280	2,23
M3D2	456	422	2,87	464	298	2,13
M3D3	457	435	4,15	465	350	4,05
M3D4	458	449	3,23	466	379	7,22

Quadro 40 Massa molecular Coloidal e Área Não Dispersada de Amostras da Invenção

Nº Amostra Invenção	*CB/Carga/Óleo*	*MM_{sol} (K)*	*D(%)*
33	CRX 2000/44/0	380	0,18
34	CRX 2000/58/0	448	0,10
35	N220/Hilsil 233/43/10/5	500	0,14
36	N234/Hilsil 233/40/10/0	490	0,36
37	N234/Hilsil 233/30/20/0	399	0,23
38	STERLING 6740/Hilsil 233/30/20/0	354	0,39

Quadro 41

Código	N220/Hilsil 233/43/10/5			N234/Hilsil 233/40/10/0		
	RSS1			RSS1		
	Amostra Nº	*MM_{sol} (K)*	*D(%)*	*Amostra Nº*	*MM_{sol} (K)*	*D(%)*
M2		803			909	
M3		601			590	
M2D1	467	493	1,51	475	443	8,74
M2D2	468	537	2,61	476	517	10,9
M2D3	469	523	2,82	477	569	12,5
M2D4	470	615	2,95	478	592	8,25
M3D1	471	417	0,95	479	358	6,65
M3D2	472	438	1,40	480	420	13,8
M3D3	473	433	2,15	481	516	13,9
M3D4	474	485	2,22	482	447	7,25
Código	N234/Hilsil 233/30/20/0			STERLING 6740/Hilsil 233/30/20/0		
	RSS1			RSS1		
	Amostra Nº	*MM_{sol} (K)*	*D(%)*	*Amostra Nº*	*MM_{sol} (K)*	*D(%)*
M2	909	909				
M3	590	590				
M2D1	483	394	4,37	491	430	3,77
M2D2	484	507	5,66	492	488	4,39
M2D3	485	526	4,7	493	517	5,37
M2D4	486	568	5,94	494	563	4,66
M3D1	487	377	8,39	495	375	3,5
M3D2	488	363	4,49	496	380	2,73
M3D3	489	376	5,07	497	419	2,72
M3D4	490	432	5,26	498	448	3,29

A excelente dispersão do negro de fumo nos concentrados das amostras da invenção 33-38 é demonstrada por comparação da qualidade da macro-dispersão e valores de MM_{sol} mostrados nos Quadros 39-41. As amostras da invenção nº 33-34 feitas com negro de fumo ECOBLACK® tratado com silício, e as amostras de controlo correspondentes são comparadas no

gráfico semi-logarítmico da Fig. 30. Observa-se uma excelente dispersão de negro de fumo na Fig. 30 para as amostras da invenção, representando formas de realização preferidas de compósitos elastómeros de acordo com a presente descrição. As amostras da invenção estão vantajosamente abaixo da linha 301 na Fig. 30, enquanto todas as amostras de controlo têm uma dispersão pior, encontrando-se acima da linha 301. Na realidade, as formas de realização preferidas mostradas na Fig. 30 ficam a um valor de D(%) inferior a 0,2% até mesmo para um valor de MM_{sol} excedendo vantajosamente $0,4 \times 10^6$. Os dados mostrados na Fig. 30 revelam claramente que a qualidade da macro-dispersão dos novos compósitos elastómeros, aqui descritos, compreendendo negro de fumo tratado com silício é significativamente superior à realizável utilizando ingredientes comparáveis nos métodos de mistura a seco precedentes. Os valores de macro-dispersão para os compósitos elastómeros da invenção mostrados na Fig. 30 são descritos pelas equações seguintes:

$$\mathbf{D(\%) < 1,0\%} \qquad \mathbf{(25)}$$

quando MM_{sol} é inferior a $0,4 \times 10^6$; e

$$\mathbf{\log D < \log(1,0) + 2,0 \times [MM_{sol} - (0,4 \times 10^6)] \times 10^{-6}} \qquad \mathbf{(26)}$$

quando $0,4 \times 10^6 < MM_{sol} < 1,1 \times 10^6$

Reconhecer-se-á que D(%) é a percentagem de área não dispersada medida pelos defeitos maiores do que 10 mícrones e 1% é a qualidade limiar da macro-dispersão para os concentrados de acordo com estas formas de realização

preferidas da presente invenção. Isto é, nenhum dos concentrados mastigados secos atingiu uma qualidade de macro-dispersão de 1,0% ou melhor a qualquer MM_{sol}, até mesmo depois de misturar suficientemente a seco para degradar a MM_{sol} abaixo de $0,4 \times 10^6$. As formas de realização preferidas mostradas na Fig. 30 ficam bem abaixo do limiar. Pode observar-se que os compósitos elastómeros da invenção compreendendo negro de fumo tratado com silício proporcionaram um equilíbrio entre qualidade da macro-dispersão e MM_{sol} que não podia ser anteriormente obtido.

As amostras da invenção nº 35-38 compreendendo enchimento de negro de fumo combinado com sílica e as amostras de controlo correspondentes são comparadas no gráfico semi-logarítmico da Fig. 31. Especificamente, a Fig. 31 mostra os valores de macro-dispersão e MM_{sol} das amostras da invenção nº 35 - 38 e amostras de controlo correspondentes nº 467 - 498. Observa-se uma excelente dispersão de negro de fumo na Fig. 31 para as amostras da invenção, representando uma forma de realização preferida dos compósitos elastómeros de acordo com a presente descrição. As amostras da invenção estão vantajosamente abaixo da linha 311 na Fig. 31, enquanto todas as amostras de controlo têm uma dispersão pior, encontrando-se acima da linha 311. Na realidade, todas as formas de realização preferidas mostradas na Fig. 31 ficam a um valor de D(%) inferior a 4%. Os dados mostrados na Fig. 31 revelam claramente que a qualidade da macro-dispersão dos novos compósitos elastómeros, aqui descritos, compreendendo combinações de negro de fumo/sílica ao longo de uma gama de valores de MM_{sol}, é significativamente superior à realizável utilizando ingredientes comparáveis nos métodos de mistura

por mastigação a seco anteriores. Os valores de macro-dispersão para os compósitos elastómeros da invenção mostrados na Fig. 31 são descritos pelas equações seguintes:

$$\mathbf{D(\%) < 0,8\%} \qquad \mathbf{(27)}$$

quando MM_{sol} é inferior a $0,5 \times 10^6$; e

$$\mathbf{\log D < \log(0,8) + 2,2 \times [MM_{sol} - (0,5 \times 10^6)] \times 10^{-6}} \qquad \mathbf{(28)}$$

quando $0,5 \times 10^6 < MM_{sol} < 1,1 \times 10^6$

Reconhecer-se-á que D(%) é a percentagem de área não dispersada medida pelos defeitos maiores do que 10 mícrones e 0,8% é a qualidade limiar da macro-dispersão para concentrados de acordo com estas formas de realização preferidas da presente invenção. Isto é, nenhum dos concentrados mastigados secos atingiu uma qualidade de macro-dispersão de 0,8% ou melhor a qualquer MM_{sol}, até mesmo depois de misturar suficientemente a seco para degradar a MM_{sol} abaixo de $0,4 \times 10^6$. As formas de realização preferidas mostradas na Fig. 31 ficam bem dentro do valor limiar de macro-dispersão de 0,8%, e até mesmo abaixo de 0,4%. Pode observar-se que os compósitos elastómeros da invenção compreendendo enchimentos de combinações de negro de fumo/sílica proporcionaram um equilíbrio entre qualidade da macro-dispersão e MM_{sol} que não podia ser anteriormente obtido.

Como resultado da descrição anterior, tornar-se-á evidente para os especialistas na técnica que podem ser feitas

várias adições, modificações, etc. sem que se saia do verdadeiro âmbito e espírito da invenção. Todas essas adições e modificações estão abrangidas pelas reivindicações seguintes.

Lisboa, 29 de Dezembro de 2008

REIVINDICAÇÕES

1. Método de produção de compósito elastómero, a partir de elastómero de látex, enchimento particulado e opcionalmente outros ingredientes, caracterizado por:

fornecer um fluxo contínuo de um primeiro fluido compreendendo elastómero de látex a uma zona de mistura de um reactor de produto coagulado definindo uma zona prolongada de produto coagulado que se estende desde a zona de mistura até à extremidade de descarga;

fornecer um fluxo contínuo de um segundo fluido compreendendo enchimento particulado sob pressão à zona de mistura do reactor de produto coagulado para formar uma mistura com o elastómero de látex, em que a mistura passa como um fluxo contínuo até à extremidade de descarga e sendo o enchimento particulado eficaz para coagular o elastómero de látex, em que a mistura do primeiro fluido e do segundo fluido na zona de mistura é suficientemente energética para coagular quase completamente o elastómero de látex com o enchimento particulado antes da extremidade de descarga; e

descarregar um fluxo essencialmente contínuo de compósito elastómero a partir da extremidade de descarga do reactor de produto coagulado.

2. Método de produção de compósito elastómero de acordo com a reivindicação 1 ainda caracterizado pelo facto de o elastómero de látex ser borracha natural de látex e o fluido de enchimento particulado ser uma dispersão

aquosa de negro de fumo, negro de fumo tratado com silício, sílica fumada, sílica precipitada ou uma mistura de qualquer um deles.

3. Método de produção de compósito elastómero de acordo com a reivindicação 1 ou 2 ainda caracterizado pelo facto de o segundo fluido ser fornecido à zona de mistura através de um bocal a uma velocidade de 30,5 a 244 ms^{-1} (100 a 800 pés por segundo) e de o primeiro fluido ser fornecido continuamente para a zona de mistura a uma velocidade inferior a 3,66 ms^{-1} (12 pés por segundo).

4. Método de produção de compósito elastómero de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-3 ainda caracterizado por se fornecer um fluido auxiliar à zona de mistura, sendo o fluido auxiliar essencialmente não reactivo com a mistura.

5. Método de produção de compósito elastómero de acordo com a reivindicação 1, ainda caracterizado por:

o enchimento particulado ser seleccionado de negro de fumo, negro de fumo tratado com silício, sílica fumada, sílica precipitada e misturas destes, e o elastómero compreender borracha natural;
o fluido de enchimento particulado é preparado por dispersão de alta energia do enchimento particulado em líquido aquoso num homogeneizador;
estabelecer um fluxo contínuo, semi-confinado de uma mistura de borracha natural de látex e enchimento particulado num reactor de produto coagulado formando

uma zona geralmente tubular de produto coagulado que se prolonga com um aumento progressivo da área da secção transversal desde uma extremidade de entrada até uma extremidade de descarga, por simultaneamente

(i) fornecer continuamente uma corrente líquida da borracha natural de látex a menos do que 3,05 ms^{-1} (10 pés por segundo) a uma zona de mistura definida pela cabeça de mistura em comunicação estanque a fluidos com a extremidade de entrada do reactor de produto coagulado, a zona de mistura que se prolonga coaxialmente com a zona de produto coagulado, e

(ii) arrastar continuamente a borracha natural de látex para o fluido de enchimento particulado projectando o fluido de enchimento particulado para a zona de mistura na direcção da extremidade de entrada da zona de produto coagulado, através de um tubo de alimentação essencialmente coaxial com a zona de produto coagulado, saindo o fluido de enchimento particulado do tubo de alimentação a uma velocidade de 61,0 a 152 ms^{-1} (200 a 500 pés por segundo);

glóbulos concentrados, nos quais a coagulação da borracha natural de látex pelo enchimento particulado é essencialmente completa, são continuamente descarregados a partir da extremidade de descarga do reactor de produto coagulado; e

os glóbulos concentrados descarregados do reactor de produto coagulado são continuamente secos e transformados em pastilhas em pelo menos um secador.

6. Equipamento de produção de compósito elastómero de enchimento particulado dispersado no elastómero, compreendendo:

um reactor de produto coagulado definindo uma zona de mistura e uma zona de produto coagulado prolongada que se estende desde a zona de mistura até à extremidade de descarga em que a zona de produto coagulado tem uma área de secção transversal progressivamente crescente entre a zona de mistura e a extremidade de descarga
meios de alimentação de látex para fornecer continuamente o fluido de elastómero de látex à zona de mistura; e
meios de alimentação de enchimento para fornecer o fluido de enchimento particulado como um jacto contínuo para a zona de mistura para formar uma mistura com o fluido de elastómero de látex que se move da zona de mistura para a extremidade de descarga da zona de produto coagulado.

7. Compósito elastómero compreendendo enchimento particulado dispersado no elastómero, caracterizado pelo facto da macrodispersão D(%) do enchimento particulado no compósito elastómero ser inferior a 1,0% de área não dispersada.

8. Compósito elastómero da reivindicação 7 caracterizado pelo facto de o enchimento particulado ser negro de fumo, negro de fumo revestido a silício, negro de fumo tratado com silício, sílica fumada, sílica precipitada

ou uma mistura de qualquer um deles, e o elastómero ser borracha natural, um derivado clorado de borracha natural ou um homopolímero, copolímero ou terpolímero de butadieno, estireno, isopreno, isobutileno, 3,3-dialquil-1,3-butadieno em que o grupo alquilo é alquilo C1 até C3, acrilonitrilo, etileno ou propileno.

9. Compósito elastómero de qualquer uma das reivindicações 7 até 9 ainda caracterizado pelo facto de o enchimento particulado estar presente numa quantidade de pelo menos 30 phr.

10. Compósito elastómero da reivindicação 7 ainda caracterizado pelo facto de o elastómero ser borracha natural, o enchimento particulado ser 30 até 75 phr de negro de fumo possuindo uma relação entre estrutura e área superficial DBPA: CTAB inferior a 1,2, e o compósito elastómero ter uma macro-dispersão D(%) não superior a 0,3%.

11. Compósito elastómero da reivindicação 10 em que o negro de fumo tem ainda uma área superficial CTAB maior do que 45.

12. Compósito elastómero das reivindicações 10 ou 11 ainda caracterizado pelo facto de o compósito elastómero ser não vulcanizado e de a MM_{sol} (média ponderal) do compósito elastómero ser pelo menos de $0,45 \times 10^6$.

13. Compósito elastómero da reivindicação 7 ainda caracterizado pelo facto de o elastómero compreender

borracha natural e de o enchimento particulado compreender 30 até 75 phr de negro de fumo possuindo uma área superficial CTAB de 45 até inferior a 250, e pelo facto de o compósito elastómero compreender ainda 0 até 20 phr de óleo de diluição, possuindo o compósito elastómero uma macrodispersão D(%) do negro de fumo na borracha natural, como se segue:

(i)

$$\mathbf{D(\%) < 0,2\%}$$

quando $MM_{sol} \leq 0,45 \times 10^6$; e
(ii)

$$\mathbf{\log D < \log(0,2) + 2,0 \times (MM_{sol} - 0,45 \times 10^6) \times 10^{-6}}$$

quando $0,45 \times 10^6 < MM_{sol} < 1,1 \times 10^6$.

14. Compósito elastómero da reivindicação 7 ainda caracterizado pelo facto de o elastómero compreender borracha natural e de o enchimento particulado compreender 30 até 75 phr de negro de fumo possuindo uma área superficial de CTAB de 45 até 250 e uma estrutura de DBPA (cc/100g) inferior a 110 em que CTAB é maior do que 65 e inferior a 250, e DBPA inferior a 80 + 1,6 (CTAB – 45), em que CTAB é de 45 até inferior a 65, e pelo facto de o compósito elastómero compreender ainda 0 até 20 phr de óleo de diluição, possuindo o compósito elastómero uma macro-dispersão D(%) do negro de fumo na borracha natural, como se segue:

(i)

$$\mathbf{D(\%) < 1,0\%}$$

quando MM_{sol} é inferior a $0,7 \times 10^6$; e
(ii)

$$\log D < \log(1,0) + 2,5 \times (MM_{sol} - 0,7 \times 10^6) \times 10^{-6}$$

quando $0,7x106 < MM_{sol} < 1,1 \times 10^6$.

15. Compósito elastómero da reivindicação 7 ainda caracterizado pelo facto de o elastómero compreender borracha natural e de o enchimento particulado compreender 30 até 70 phr de negro de fumo possuindo estrutura DBPA de 110 até inferior a 80 + 1,6 (CTAB – 45) e uma área superficial de CTAB maior do que 65 e inferior a 250, e pelo facto de o compósito elastómero compreender ainda 0 até 20 phr de óleo de diluição, possuindo o compósito elastómero uma macro-dispersão D(%) do negro de fumo na borracha natural, como se segue:

(i)

$$D(\%) < 0,3\%$$

quando MM_{sol} é inferior a $0,35 \times 10^6$; e
(ii)

$$\log D < \log(0,3) + 2,8 \times (MM_{sol} - 0,35 \times 10^6) \times 10^{-6}$$

quando $0,35 \times 10^6 < MM_{sol} < 1,1 \times 10^6$.

16. Compósito elastómero da reivindicação 7 ainda caracterizado pelo facto de o elastómero compreender borracha natural e de o enchimento particulado compreender 40 até 70 phr de negro de fumo possuindo uma estrutura DBPA (cc/100g) de 80 + 1,6 (CTAB – 45) até 160, e área superficial CTAB de 45 até inferior a 90, e pelo facto de o compósito elastómero compreender

ainda 0 até 20 phr de óleo de diluição, possuindo o compósito elastómero uma macro-dispersão D(%) do negro de fumo na borracha natural como se segue:

(i)

$$\mathbf{D(\%) < 0{,}1\%}$$

quando MM_{sol} é inferior a $0{,}35 \times 10^6$; e
(ii)

$$\mathbf{\log D < \log(0{,}1) + 2{,}0 \times (MM_{sol} - 0{,}30 \times 10^6) \times 10^{-6}}$$

quando $0{,}3 \times 10^6 < MM_{sol} < 1{,}1 \times 10^6$.

17. Compósito elastómero da reivindicação 7 ainda caracterizado pelo facto de o elastómero compreender borracha natural e de o enchimento particulado compreender 30 até 70 phr de enchimento particulado compreendendo uma combinação de negro de fumo e sílica, e pelo facto de o compósito elastómero compreender ainda 0 até 20 phr de óleo de diluição, possuindo o compósito elastómero uma macro-dispersão D(%) do enchimento particulado na borracha natural como se segue:

(i)

$$\mathbf{D(\%) < 0{,}8\%}$$

quando MM_{sol} é inferior a $0{,}5 \times 10^6$; e
(ii)

$$\mathbf{\log D < \log(0{,}8) + 2{,}2 \times (MM_{sol} - 0{,}5 \times 10^6) \times 10^{-6}}$$

quando $0{,}5 \times 10^6 < MM_{sol} < 1{,}1 \times 10^6$.

18. Compósito elastómero da reivindicação 17 ainda caracterizado pelo facto de o enchimento particulado compreender pelo menos cerca de 60% de negro de fumo.

19. Compósito elastómero da reivindicação 7 ainda caracterizado pelo facto de o elastómero compreender borracha natural e de o enchimento particulado compreender 30 até 70 phr de negro de fumo tratado com silício e pelo facto de o compósito elastómero compreender ainda 0 até 20 phr de óleo de diluição, possuindo o compósito elastómero uma macro-dispersão D(%) do negro de fumo tratado com silício na borracha natural como se segue:

(i)

$$\mathbf{D(\%) < 1,0\%}$$

quando MM_{sol} é inferior a $0,4 \times 10^6$; e
(ii)

$$\mathbf{\log D < \log(1,0) + 2,0 \times (MM_{sol} - 0,4 \times 10^6) \times 10^{-6}}$$

quando $0,4 \times 10^6 < MM_{sol} < 1,1 \times 10^6$.

20. Compósito elastómero vulcanizado caracterizado por compreender o compósito elastómero de qualquer uma das reivindicações 13 até 19.

21. Produto vulcanizado caracterizado por compreender compósito elastómero ou compósito elastómero vulcanizado de acordo com qualquer uma das reivindicações 13-20 possuindo uma velocidade de propagação de fissuras medida de acordo com a ASTM

D3629-94 de não mais do que cerca de 1,20 cm / milhão de ciclos.

22. Produto vulcanizado da reivindicação 21 ainda caracterizado por possuir uma velocidade de propagação de fissuras medida de acordo com a ASTM D3629-94 de não mais do que cerca de 1,20 cm / milhão de ciclos.

Lisboa, 29 de Dezembro de 2008

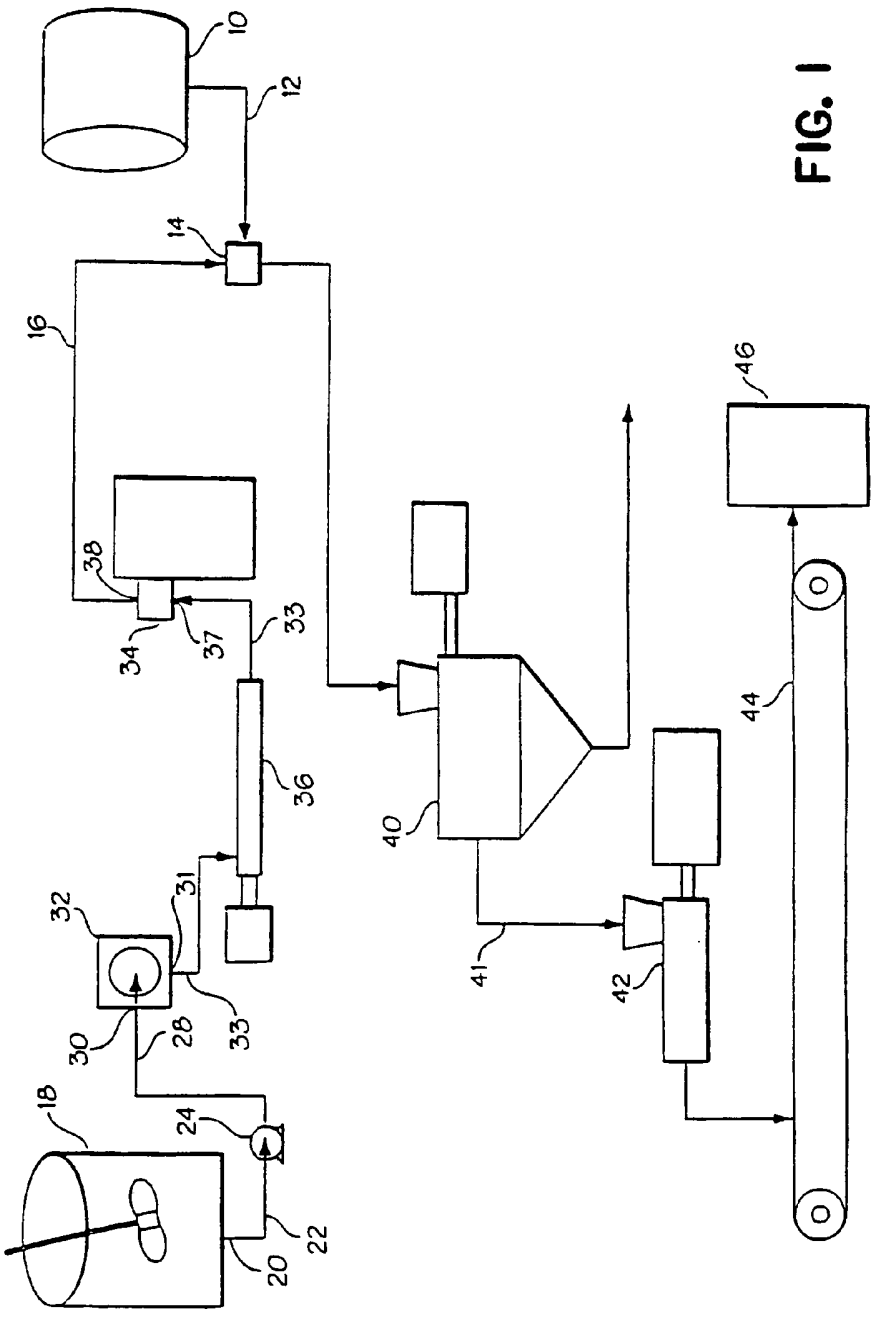


FIG. 1

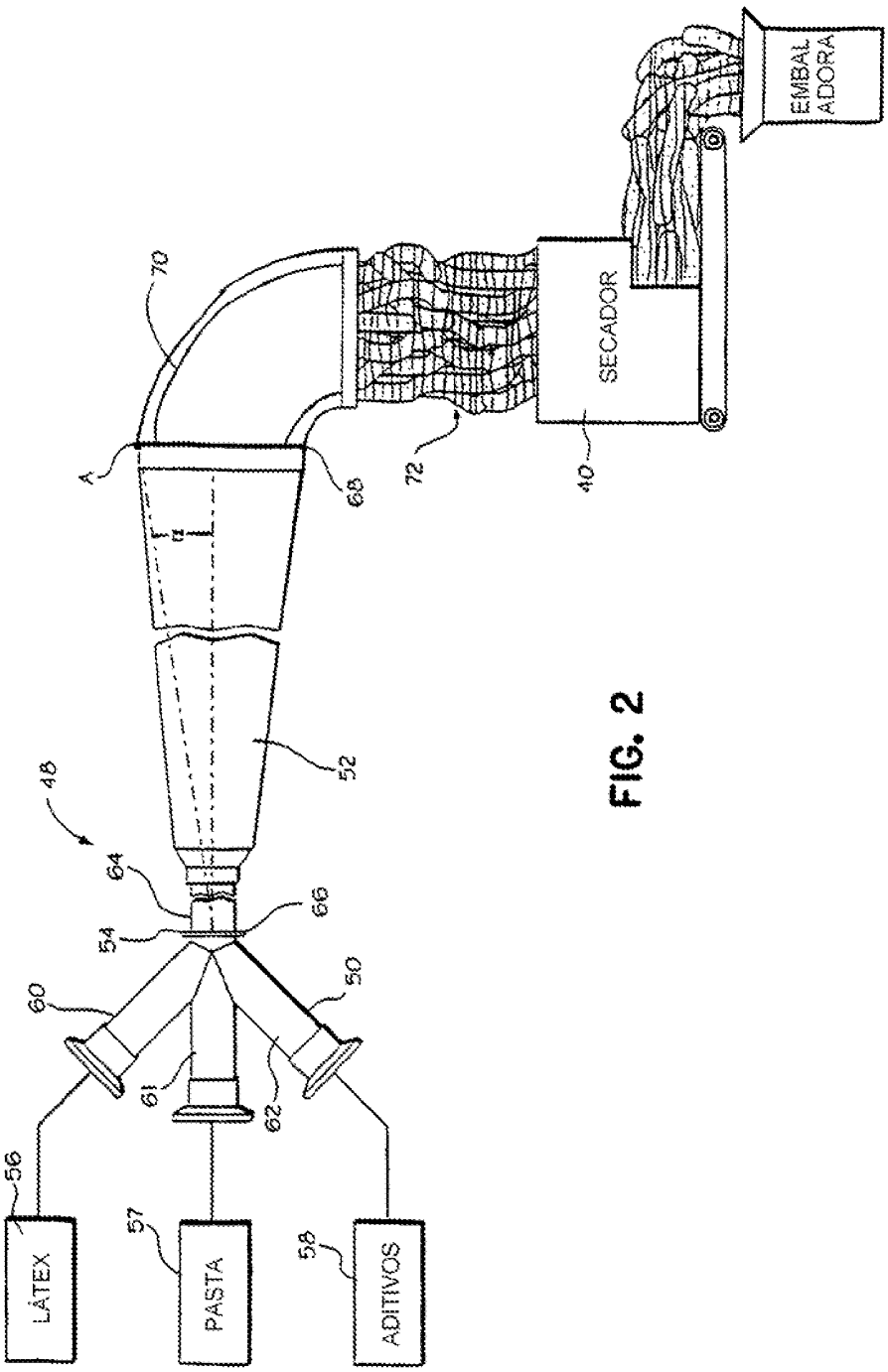

EMBAL
ADORA
SECADOR
70
A
68
72
40
L
52
48
64
66
54
60
50
61
62
56
57
58
LÁTEX
PASTA
ADITIVOS

FIG. 2

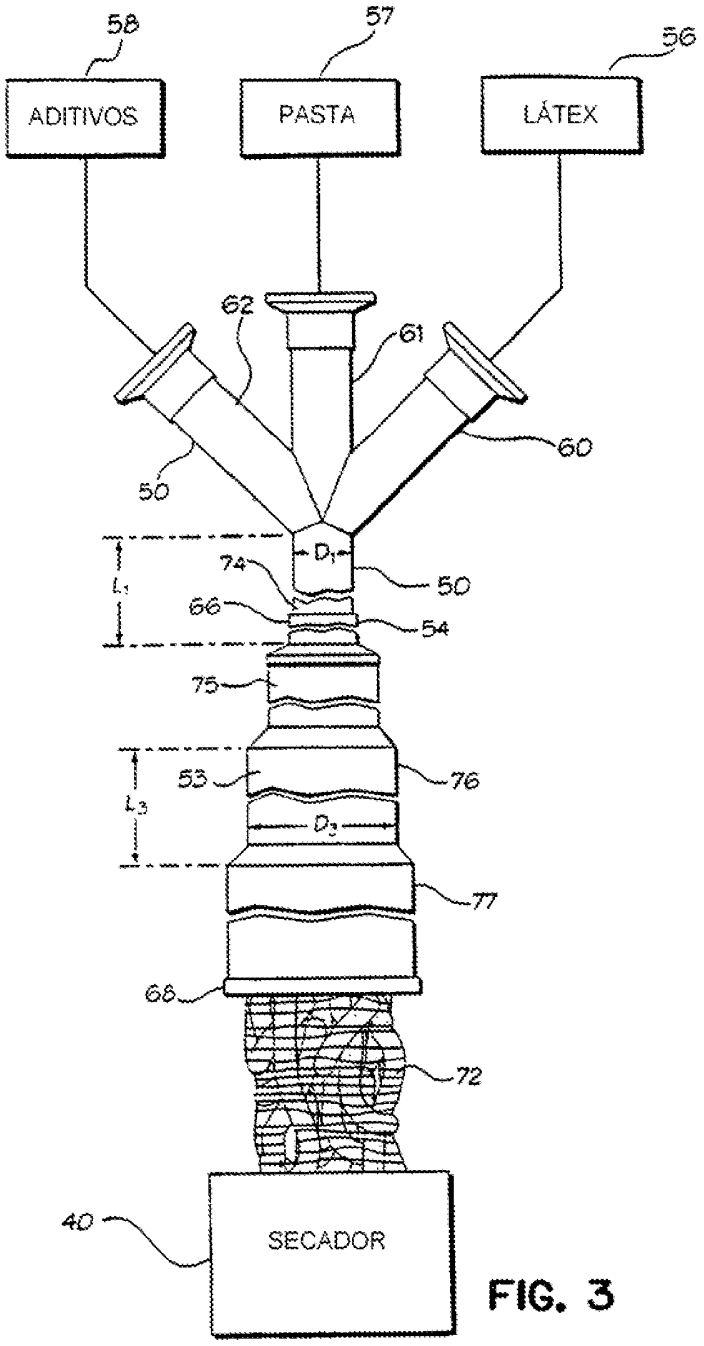

58
57
56
ADITIVOS
PASTA
LÁTEX
62
61
60
50
D_1
74
50
L_1
66
54
75
53
76
L_3
D_3
77
68
72
40
SECADOR

FIG. 3

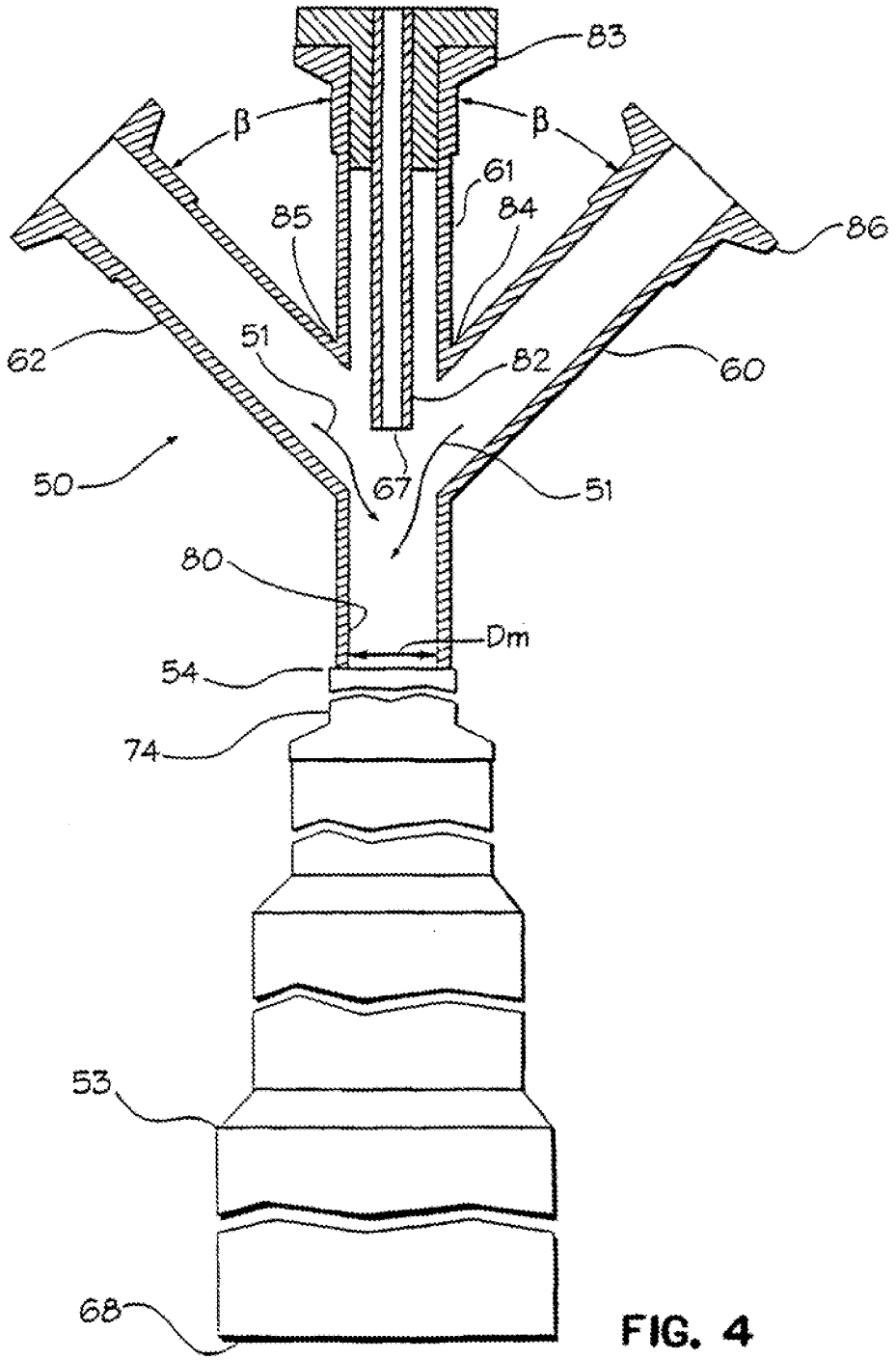


FIG. 4

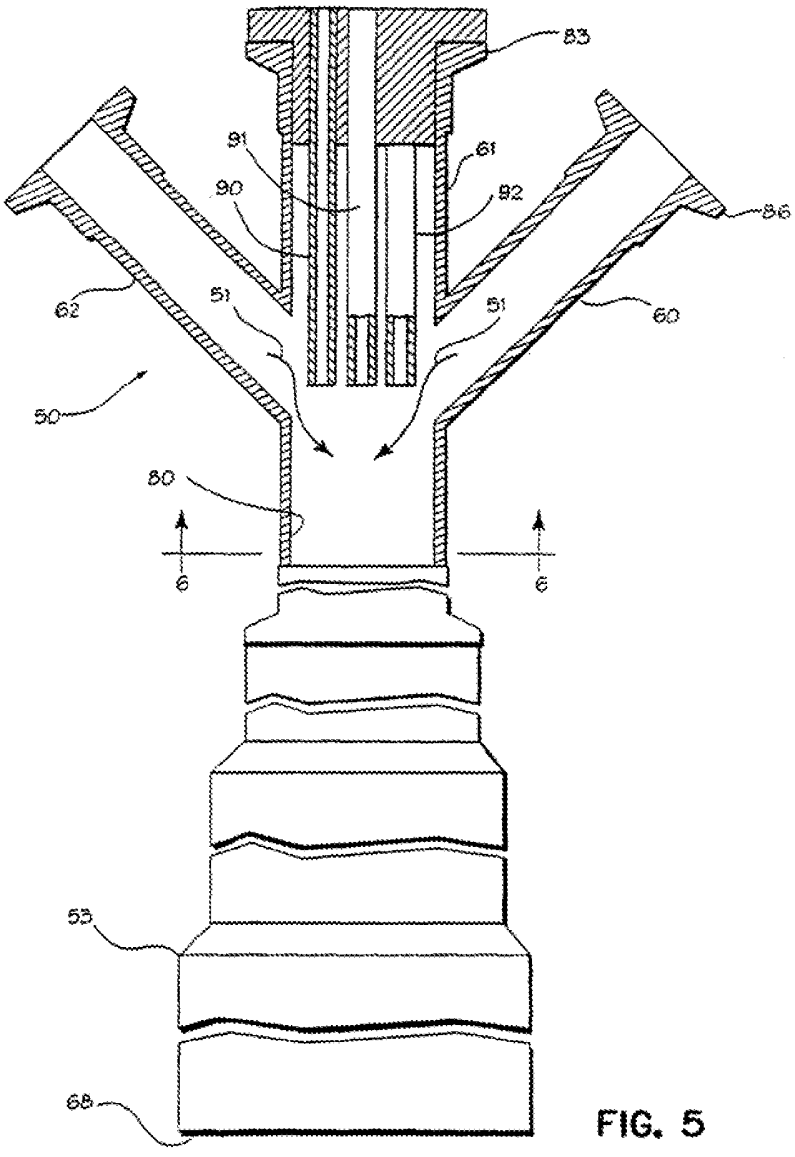


FIG. 5

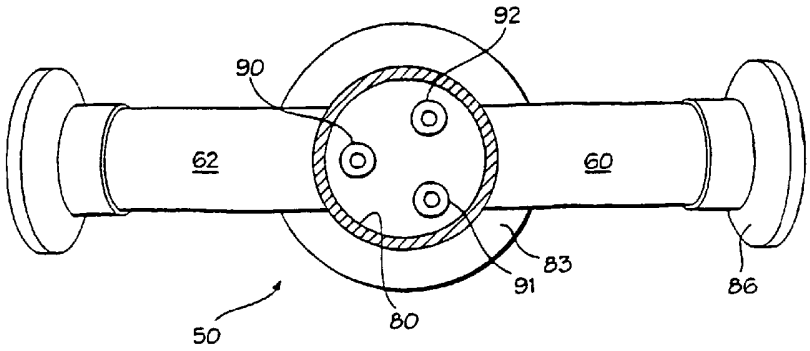


FIG. 6

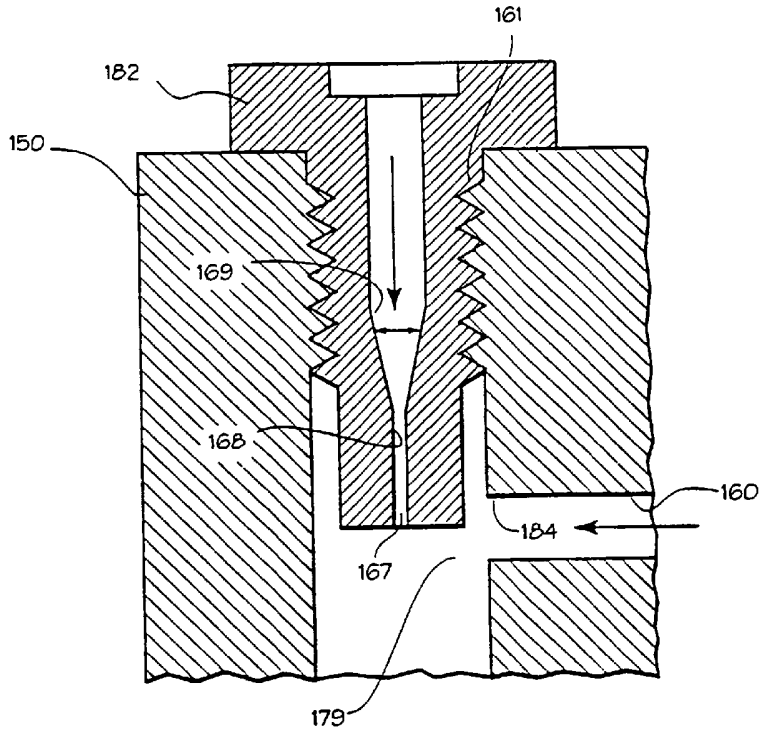


FIG. 7

FIG. 8

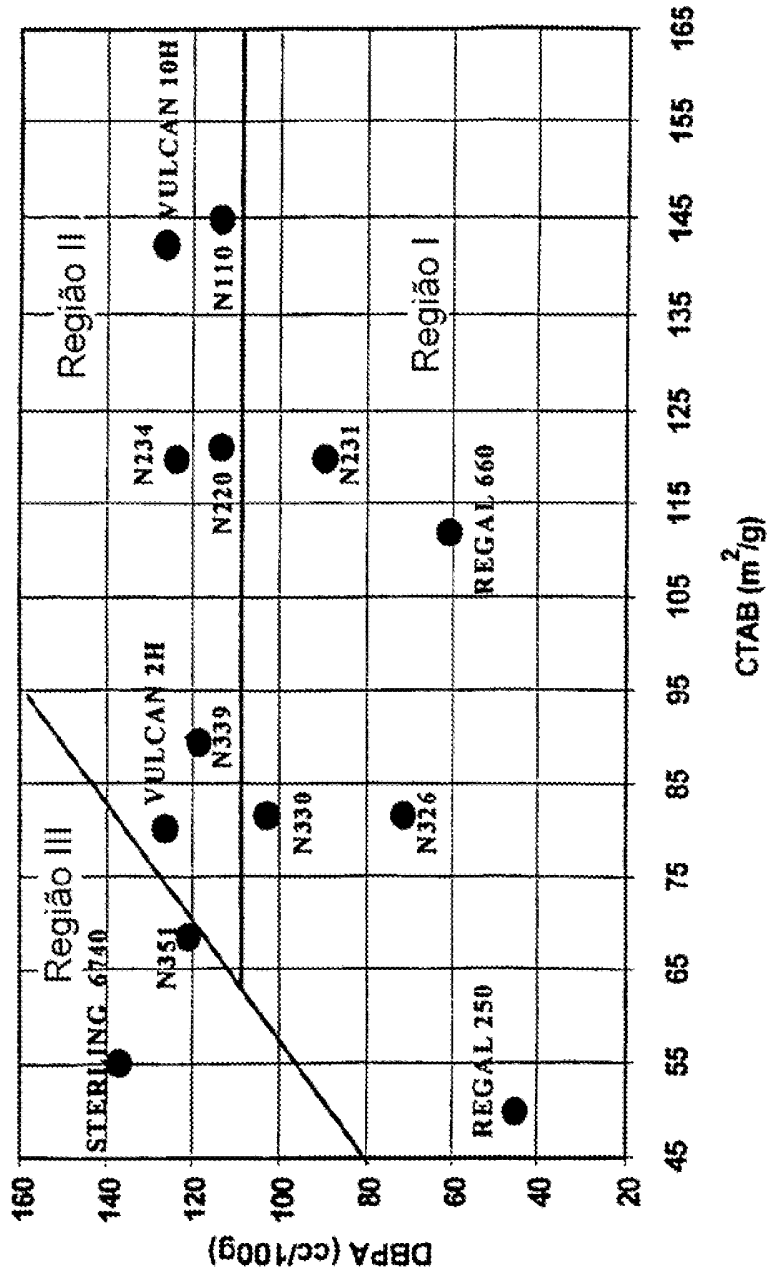

Região III
Região II
Região I
STERLING 6740
N351
VULCAN 2H
N339
N330
N326
N234
N220
N231
VULCAN 10H
N110
REGAL 660
REGAL 250
DBPA (cc/100g)
160
140
120
100
80
60
40
20
CTAB (m²/g)
45
55
65
75
85
95
105
115
125
135
145
155
165

FIG. 9

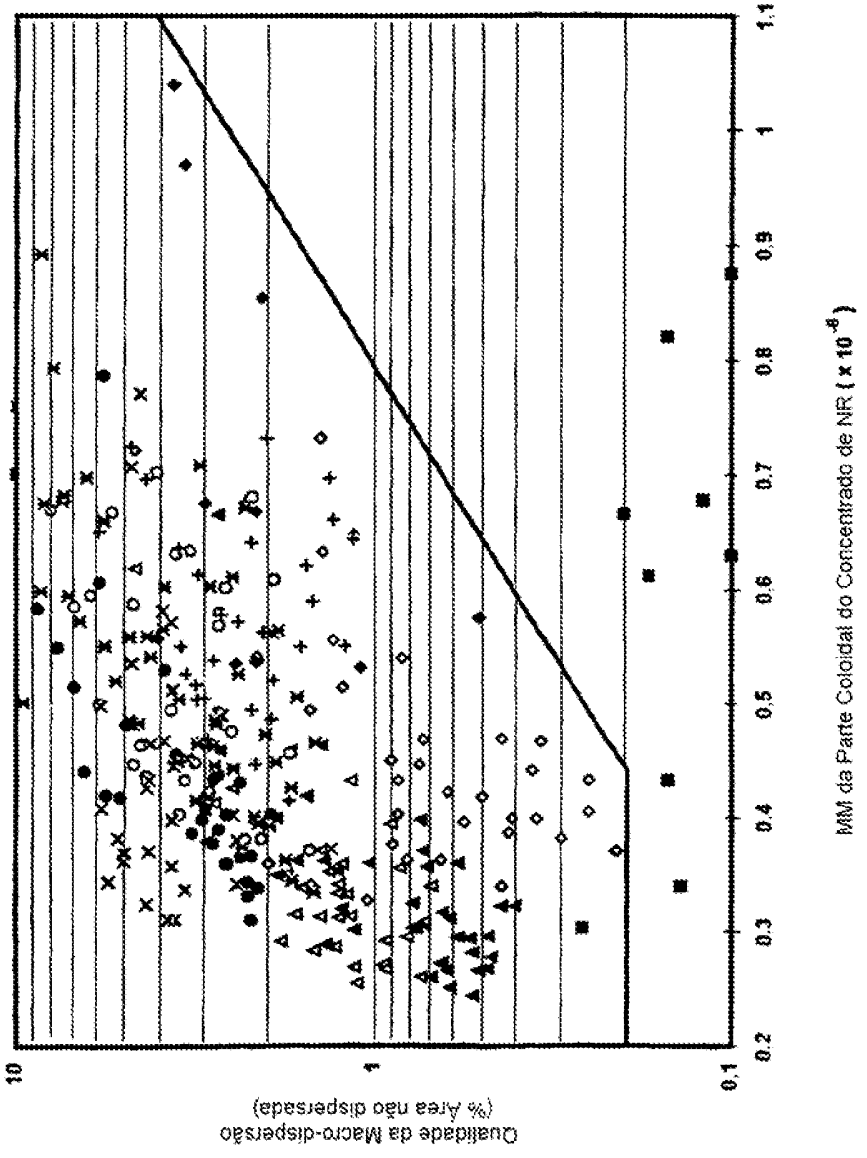

Qualidade da Macro-dispersão
(% Área não dispersada)
10
1
0,1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
1.1
MM da Parte Coloidal do Concentrado de NR (x 10-6)

FIG. 10

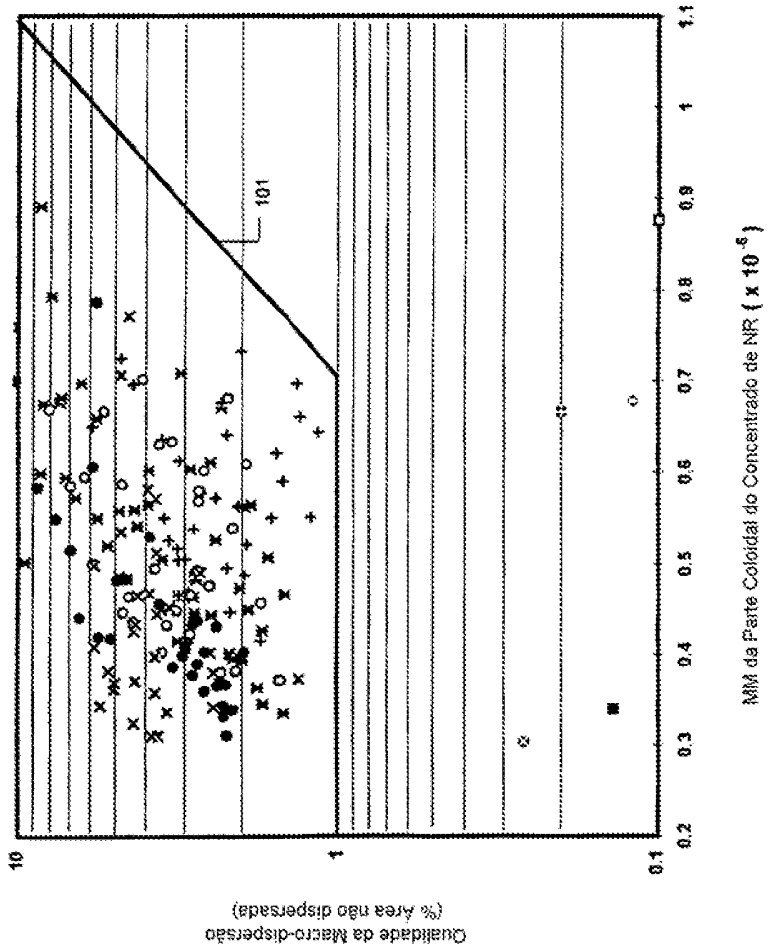

101
10
1
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
1.1
Qualidade da Macro-dispersão
(% Area não dispersada)
MM da Parte Coloidal do Concentrado de NR (x 10⁻⁶)

FIG. II

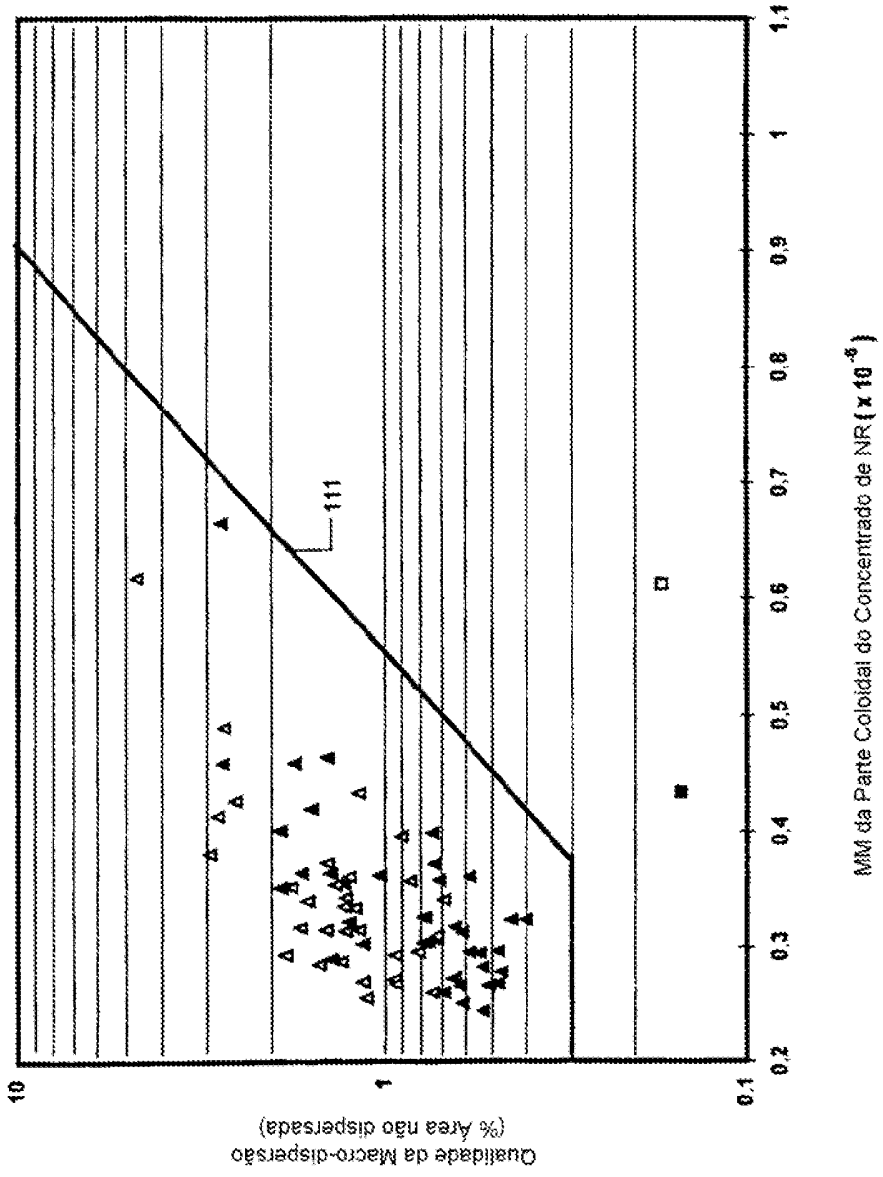

Qualidade da Macro-dispersão
(% Área não dispersada)
10
1
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1
1,1
111
MM da Parte Coloidal do Concentrado de NR (x 10⁻⁶)

FIG. 12

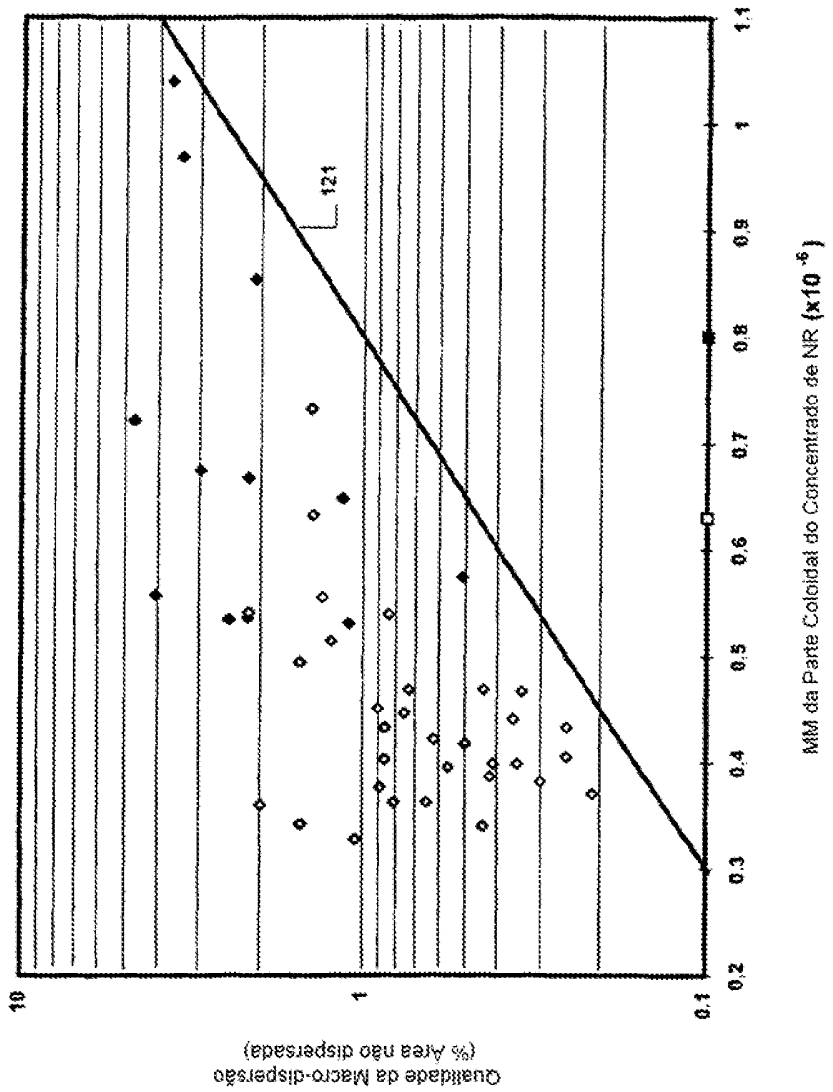

Qualidade da Macro-dispersão
(% Área não dispersada)
10
1
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1
1,1
121
MM da Parte Coloidal do Concentrado de NR (x10 -6)

FIG. 13

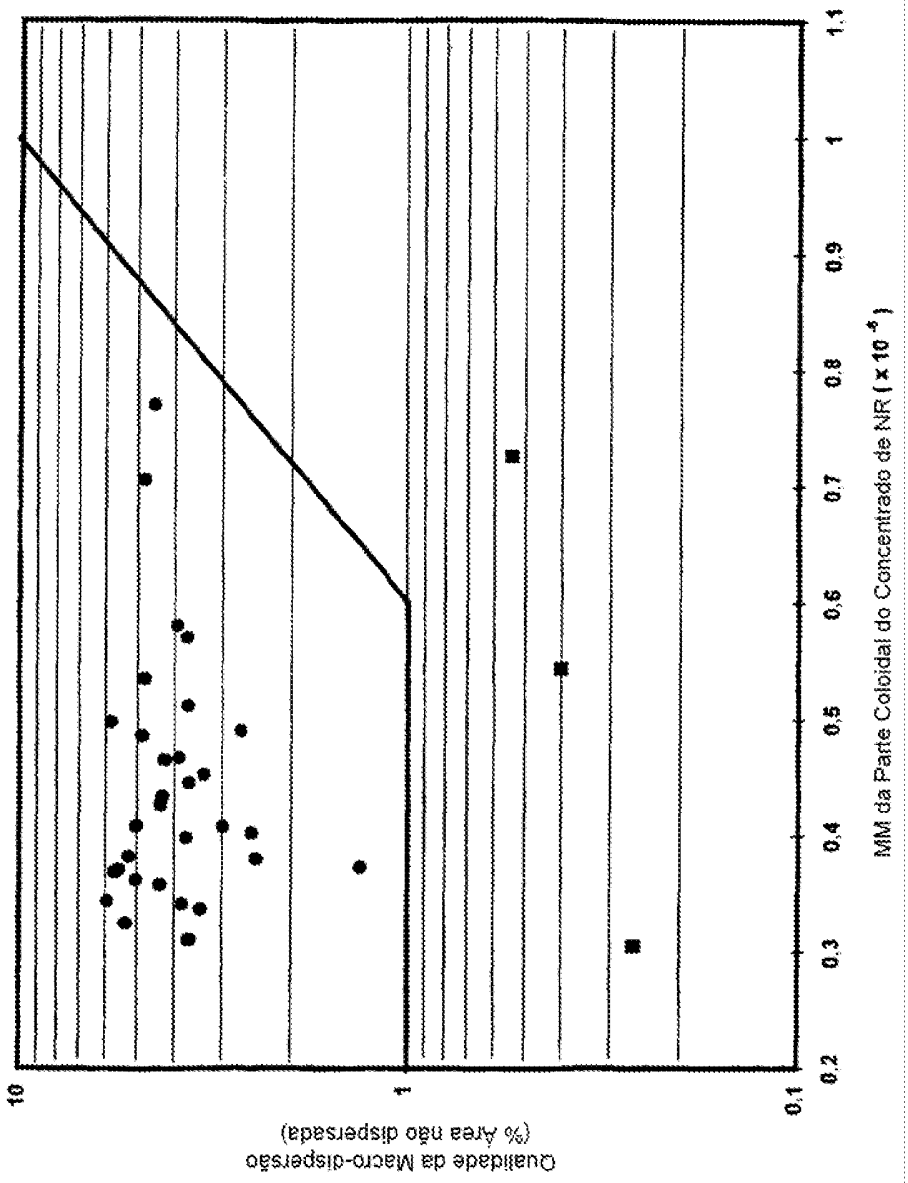

Qualidade da Macro-dispersão
(% Área não dispersada)
10
1
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1
1,1
MM da Parte Coloidal do Concentrado de NR (x 10 -6)

FIG. 14

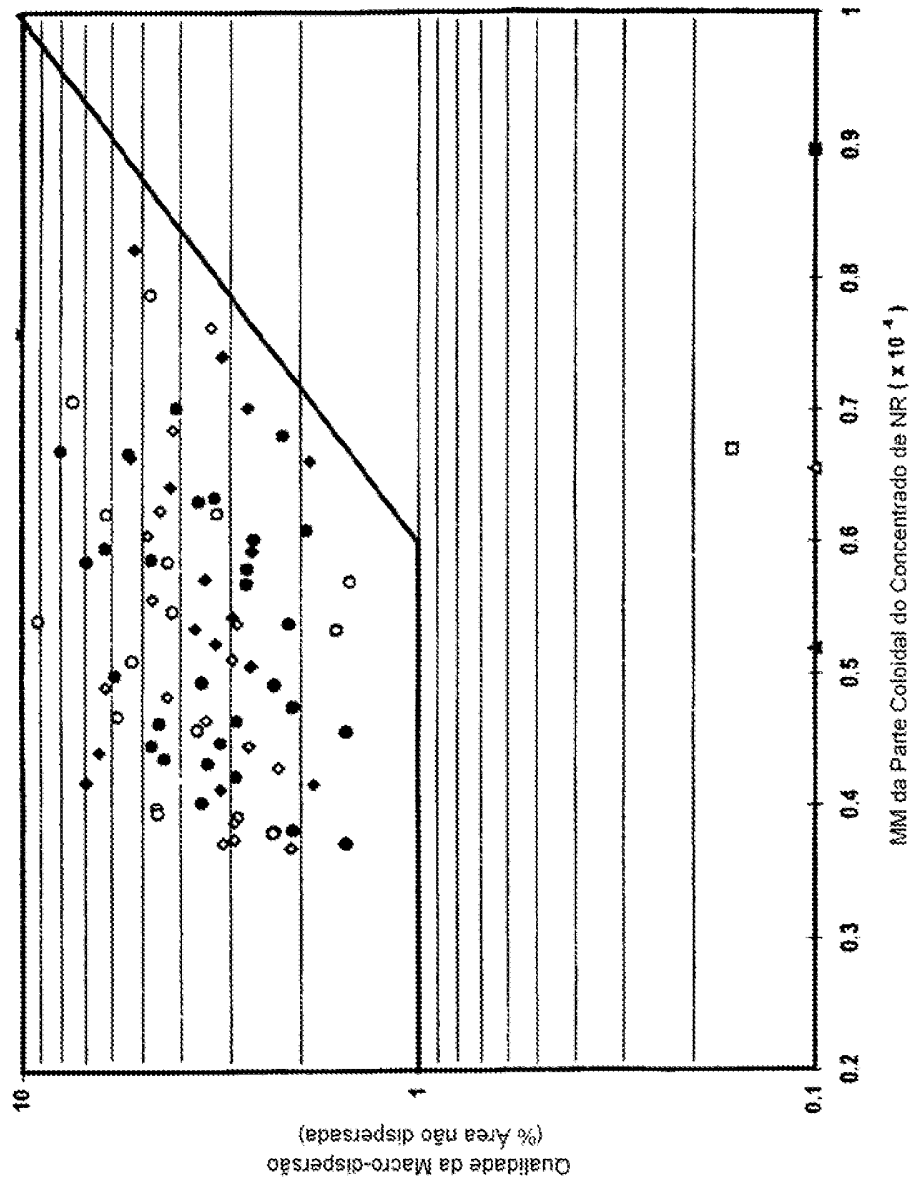

Qualidade da Macro-dispersão
(% Área não dispersada)
10
1
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
MM da Parte Coloidal do Concentrado de NR (x 10 -4)

FIG. 15

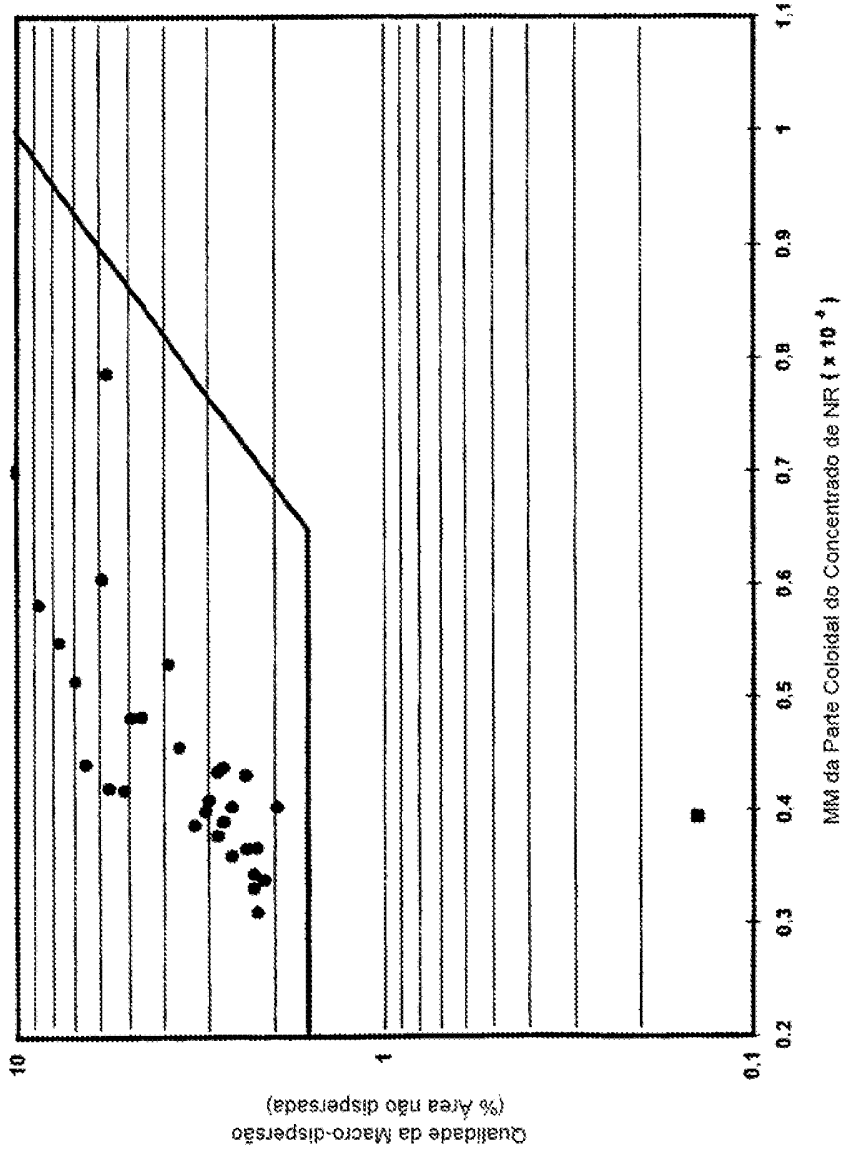

Qualidade da Macro-dispersão
(% Área não dispersada)
10
1
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1
1,1
MM da Parte Coloidal do Concentrado de NR (x 10 -4)

FIG. 16

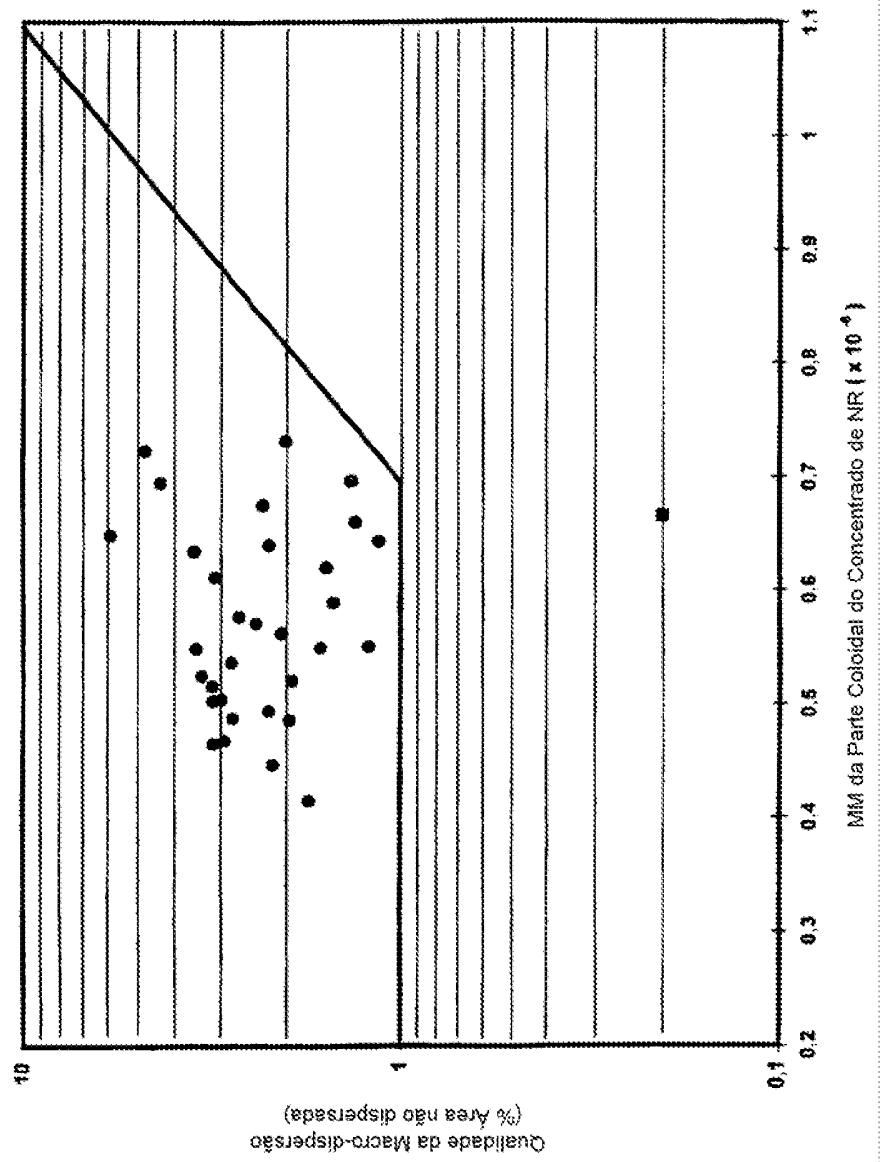

Qualidade da Macro-dispersão
(% Área não dispersada)
10
1
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1
1,1
MM da Parte Coloidal do Concentrado de NR (x 10⁻⁶)

FIG. 17

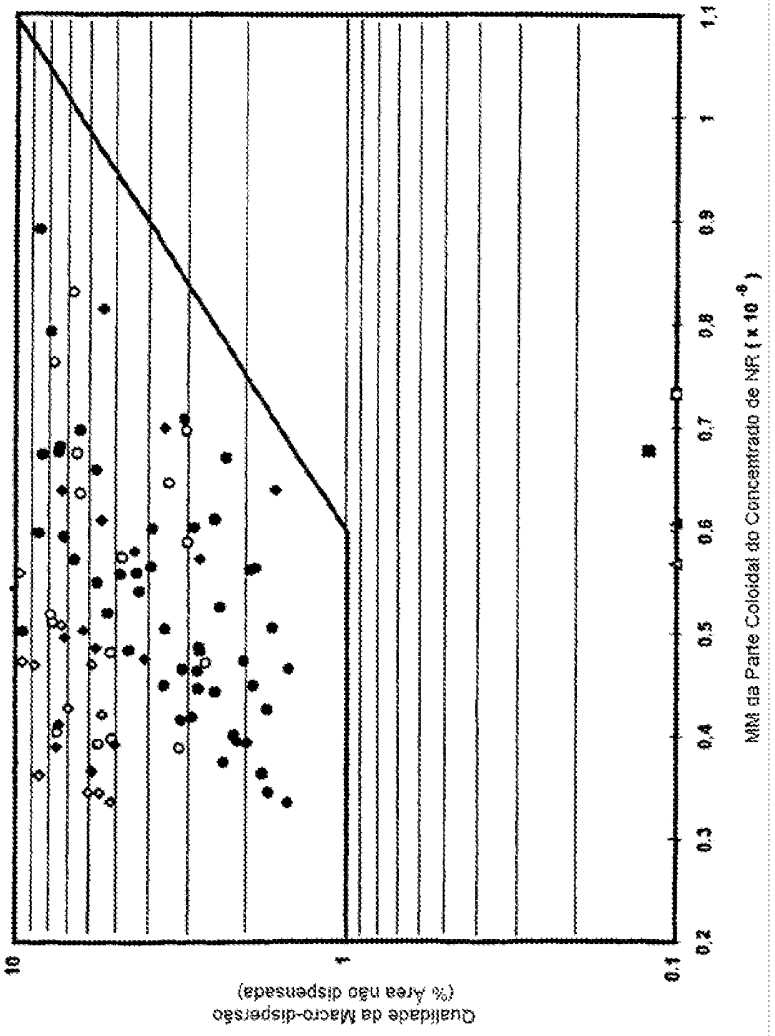

Qualidade da Macro-dispersão
(% Área não dispensada)
10
1
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1
1,1
MM da Parte Coloidal do Concentrado de NR (x 10 -6)

FIG. 18

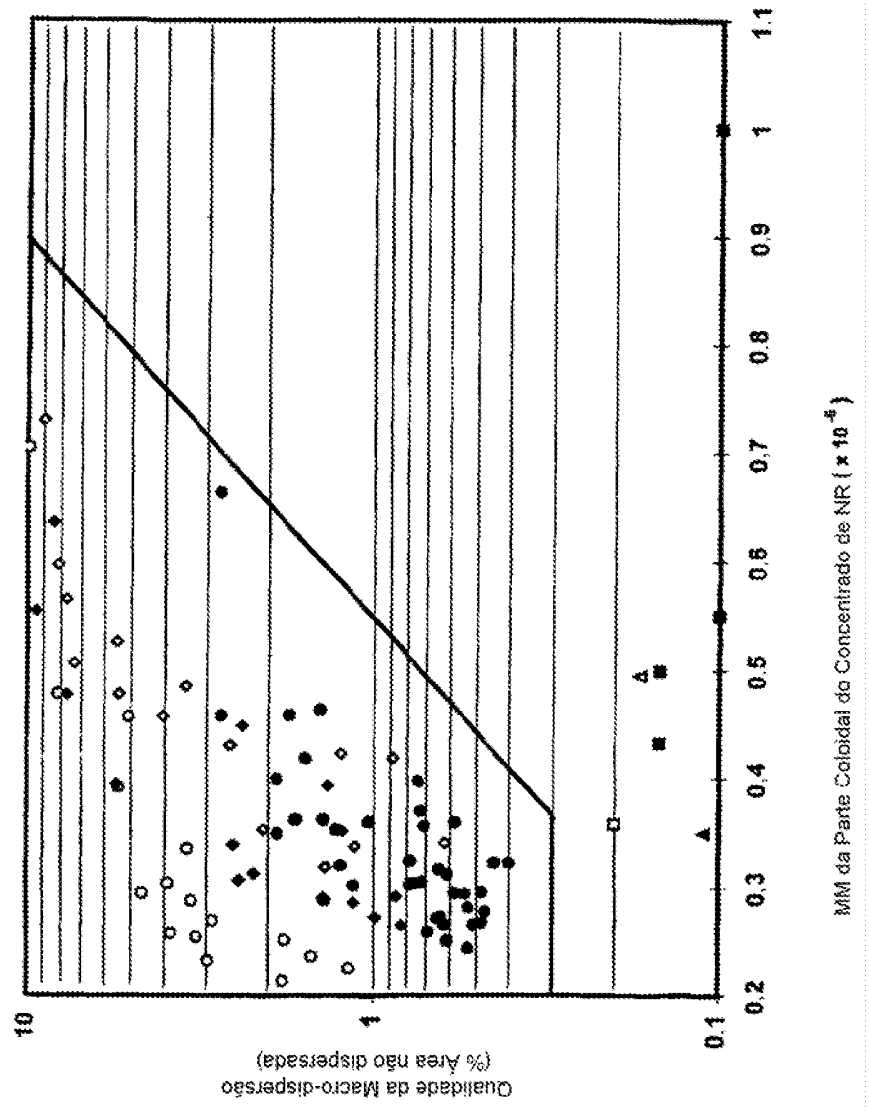

Qualidade da Macro-dispersão
(% Área não dispersada)
10
1
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
1.1
MM da Parte Coloidal do Concentrado de NR (x 10⁻⁶)

FIG. 19

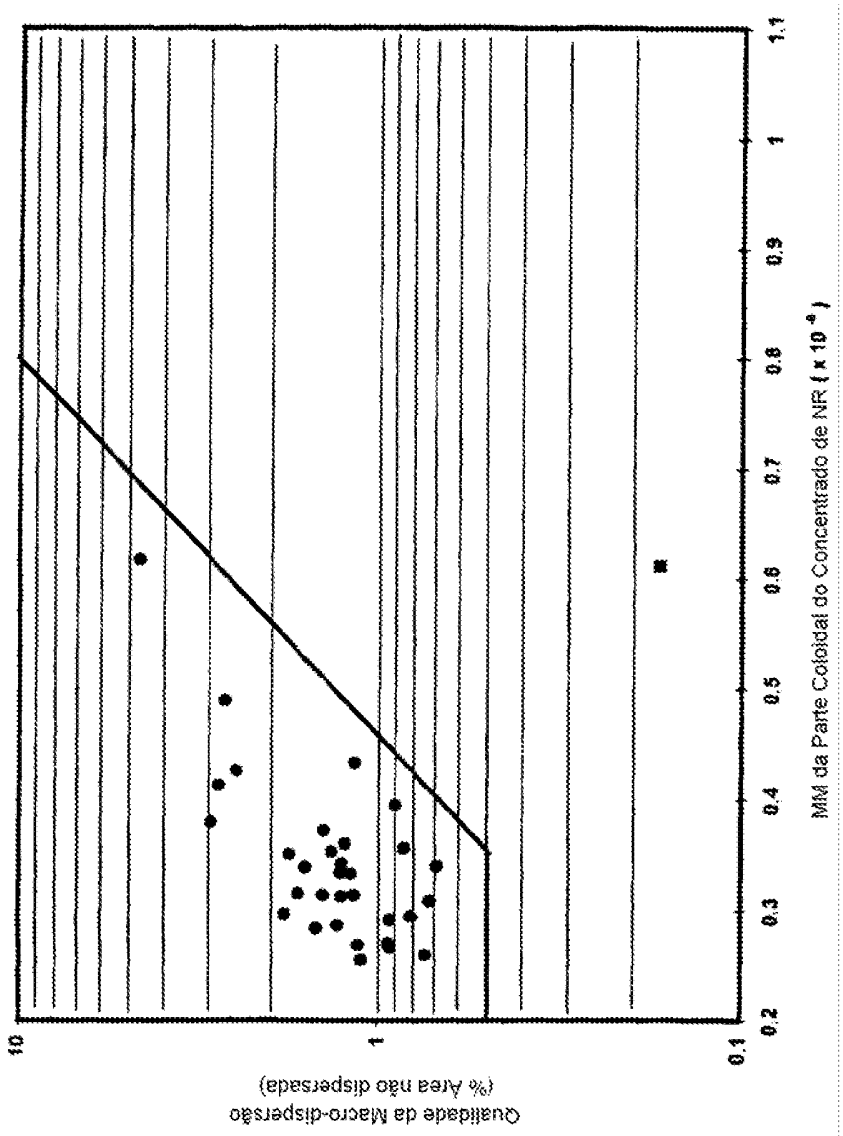

Qualidade da Macro-dispersão
(% Área não dispersada)
10
1
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1
1,1
MM da Parte Coloidal do Concentrado de NR (x 10 -6)

FIG. 20

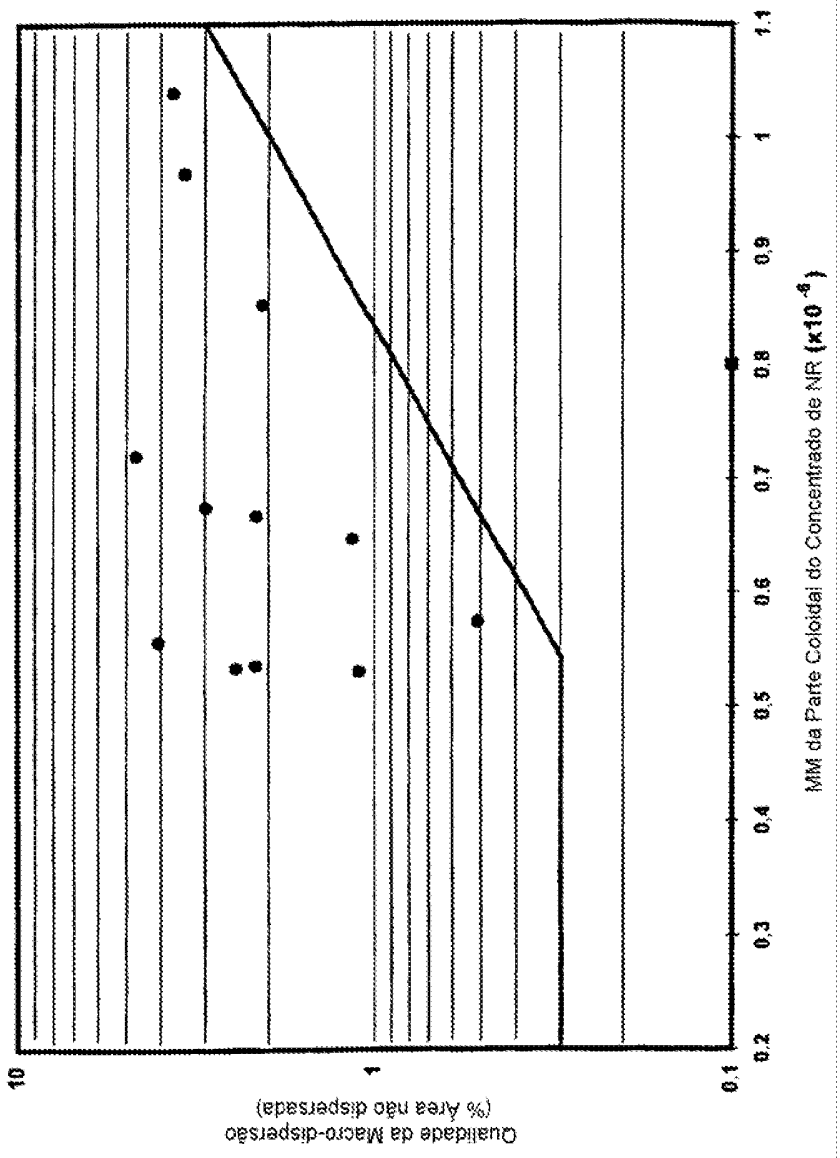

Qualidade da Macro-dispersão
(% Área não dispersada)
10
1
0.1
0.2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1
1.1
MM da Parte Coloidal do Concentrado de NR (x10 -6)

FIG. 21

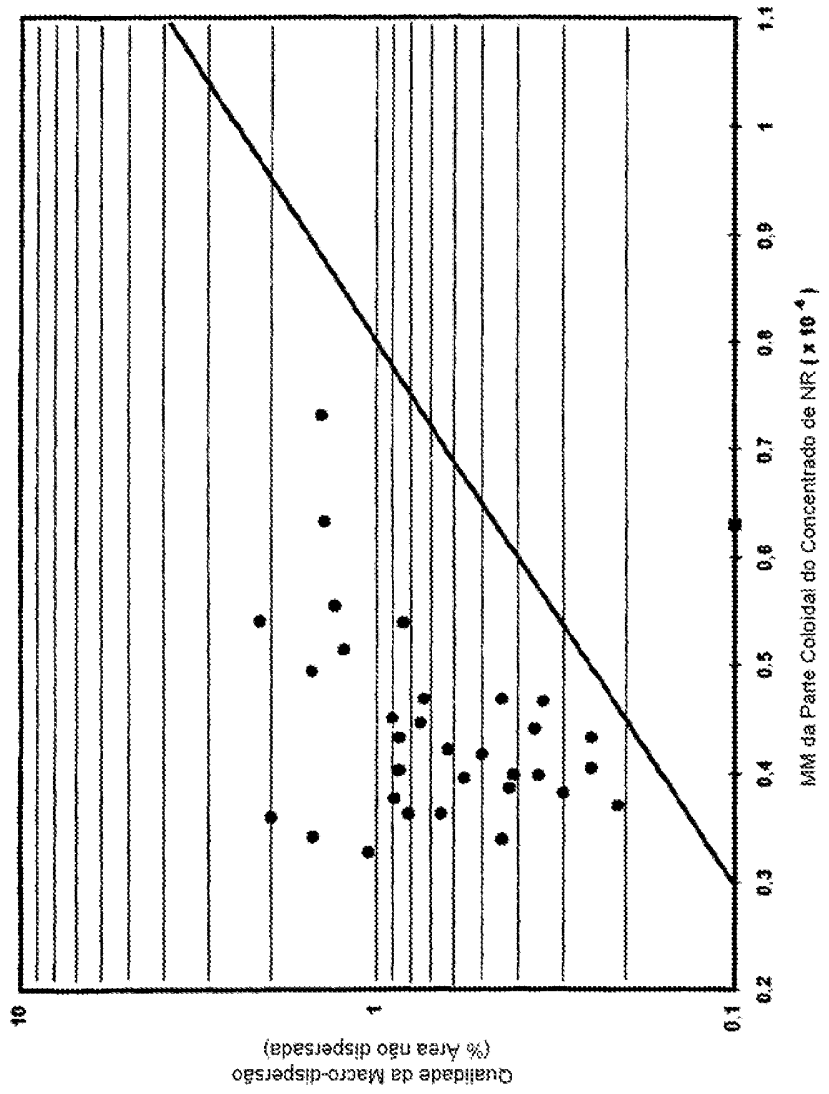

Qualidade da Macro-dispersão
(% Área não dispersada)
10
1
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
1.1
MM da Parte Coloidal do Concentrado de NR (x 10⁻⁴)

FIG. 22

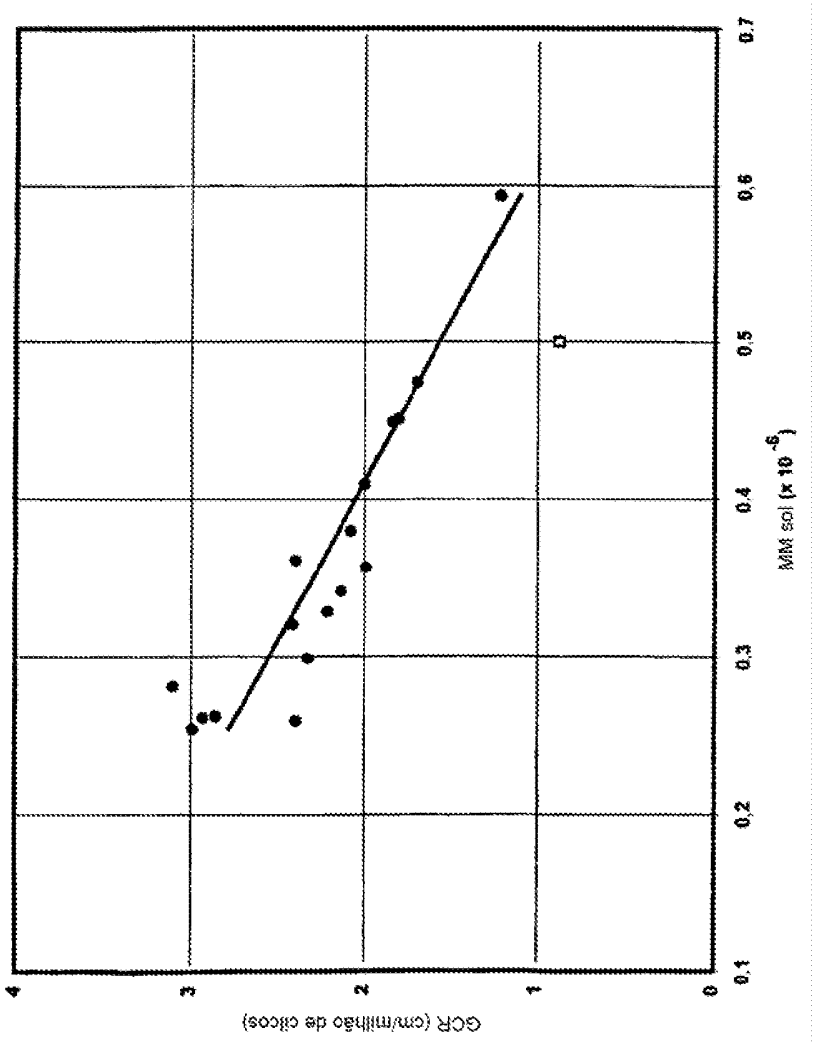


FIG. 23

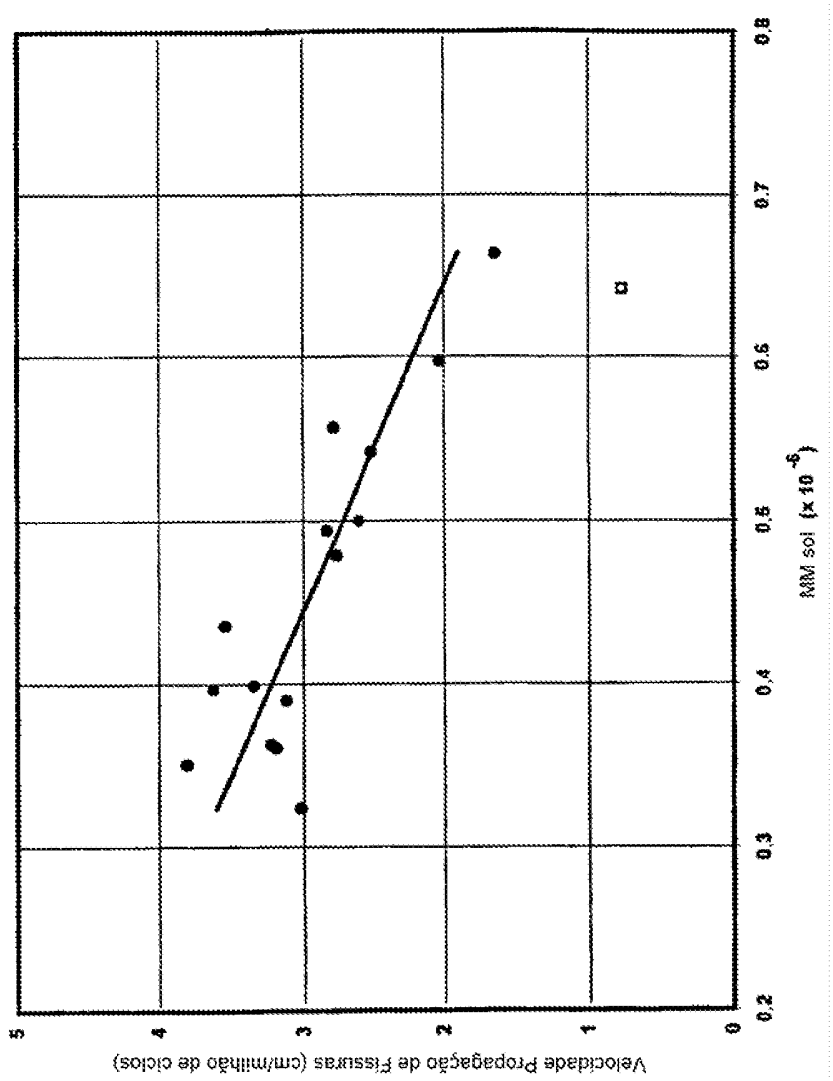

Velocidade Propagação de Fissuras (cm/milhão de ciclos)
ΔKM sol (x 10⁻⁶)
0
1
2
3
4
5
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8

FIG. 24

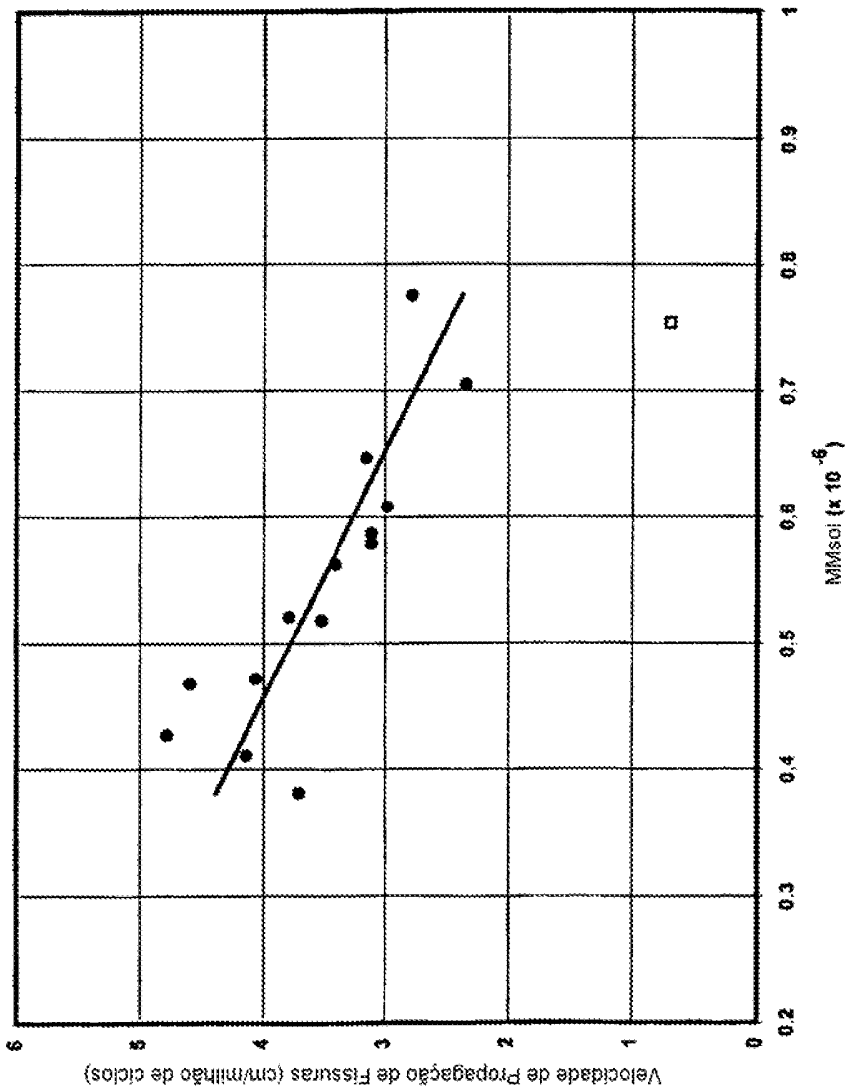

Velocidade de Propagação de Fissuras (cm/milhão de ciclos)
0
1
2
3
4
5
6
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
MMsol (x 10⁻⁶)

FIG. 25

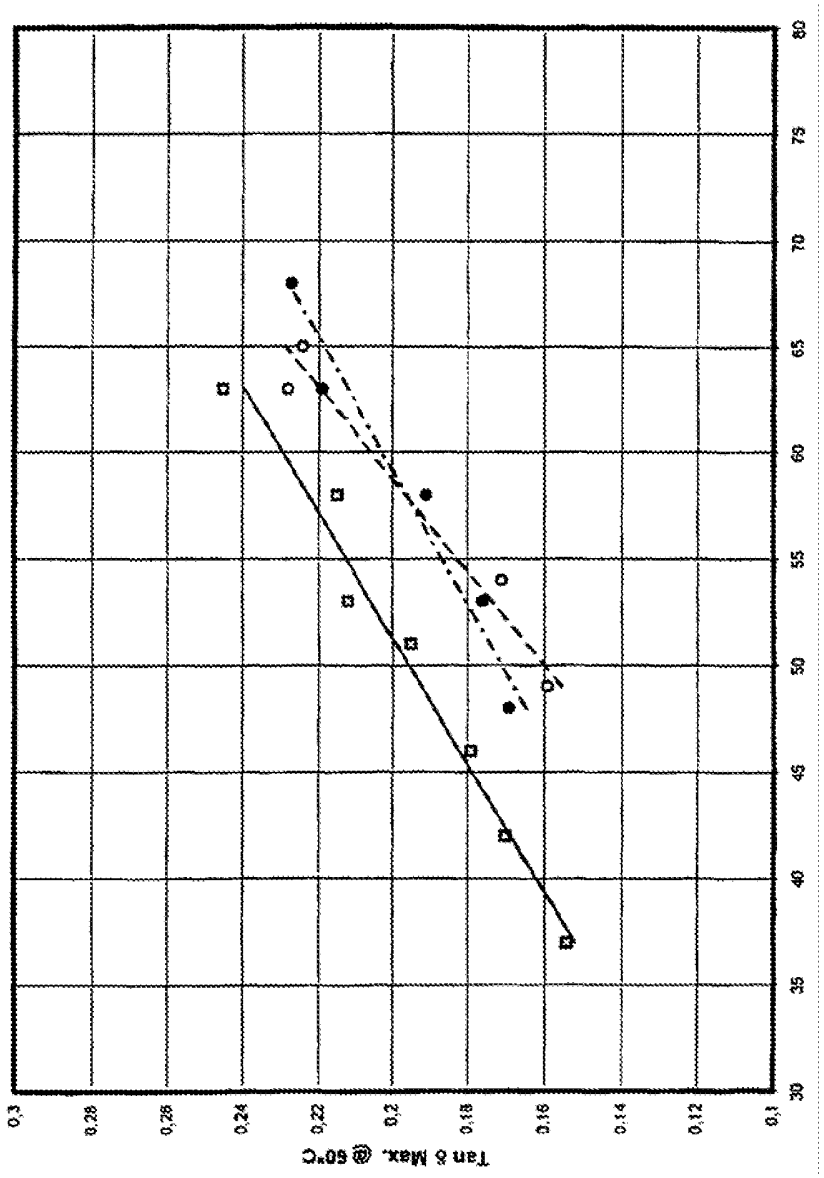

Tan δ Max. @ 60°C
0,3
0,28
0,26
0,24
0,22
0,2
0,18
0,16
0,14
0,12
0,1
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80

FIG. 26

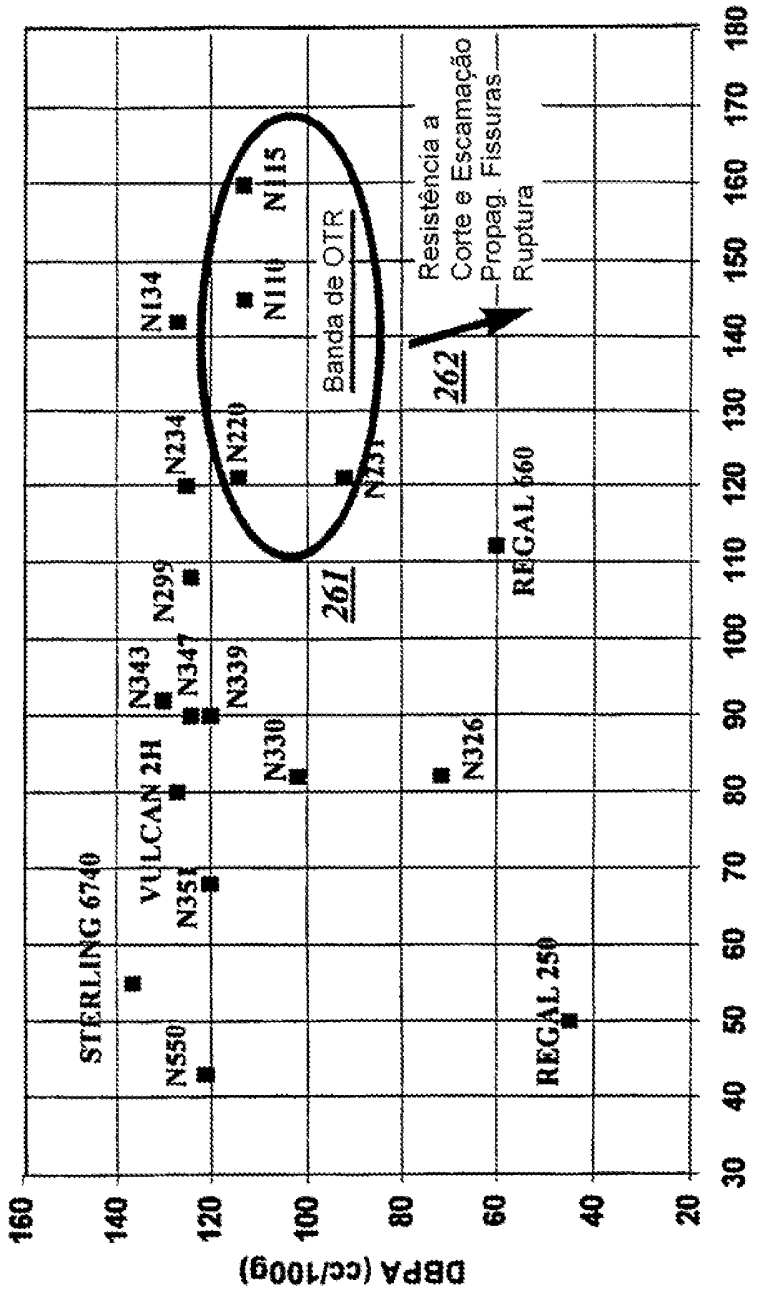

DBPA (cc/100g)
CTAB (m²/g)
160
140
120
100
80
60
40
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
180
STERLING 6740
N550
VULCAN 2H
N351
N343
N347
N339
N330
N299
N234
N134
N220
N110
N115
N231
N326
REGAL 660
REGAL 250
Banda de OTR
261
262
Resistência a
Corte e Escamação
Propag. Fissuras
Ruptura

FIG. 27

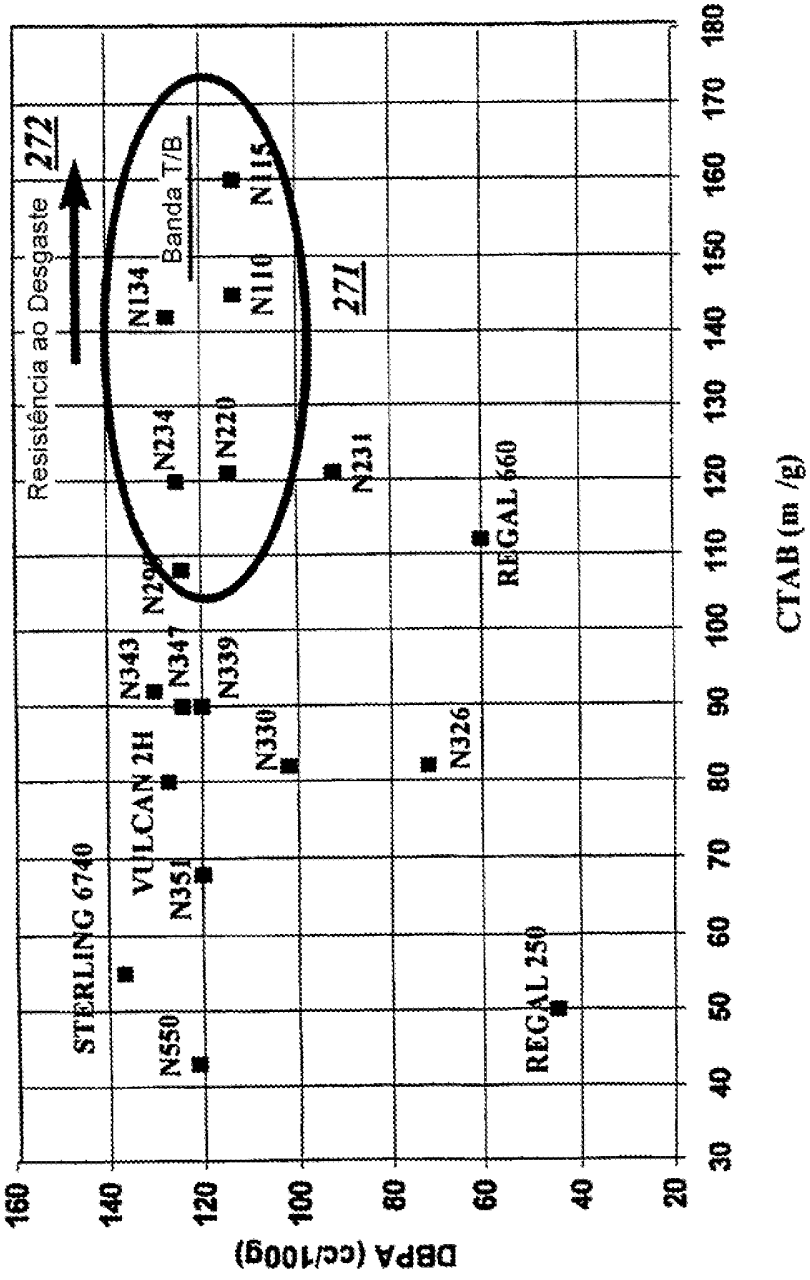

DBPA (cc/100g)
CTAB (m /g)
Resistência ao Desgaste
272
271
Banda T/B
STERLING 6740
VULCAN 2H
N351
N550
N343
N347
N339
N330
N326
N299
N234
N220
N231
N134
N110
N115
REGAL 660
REGAL 250

FIG. 28

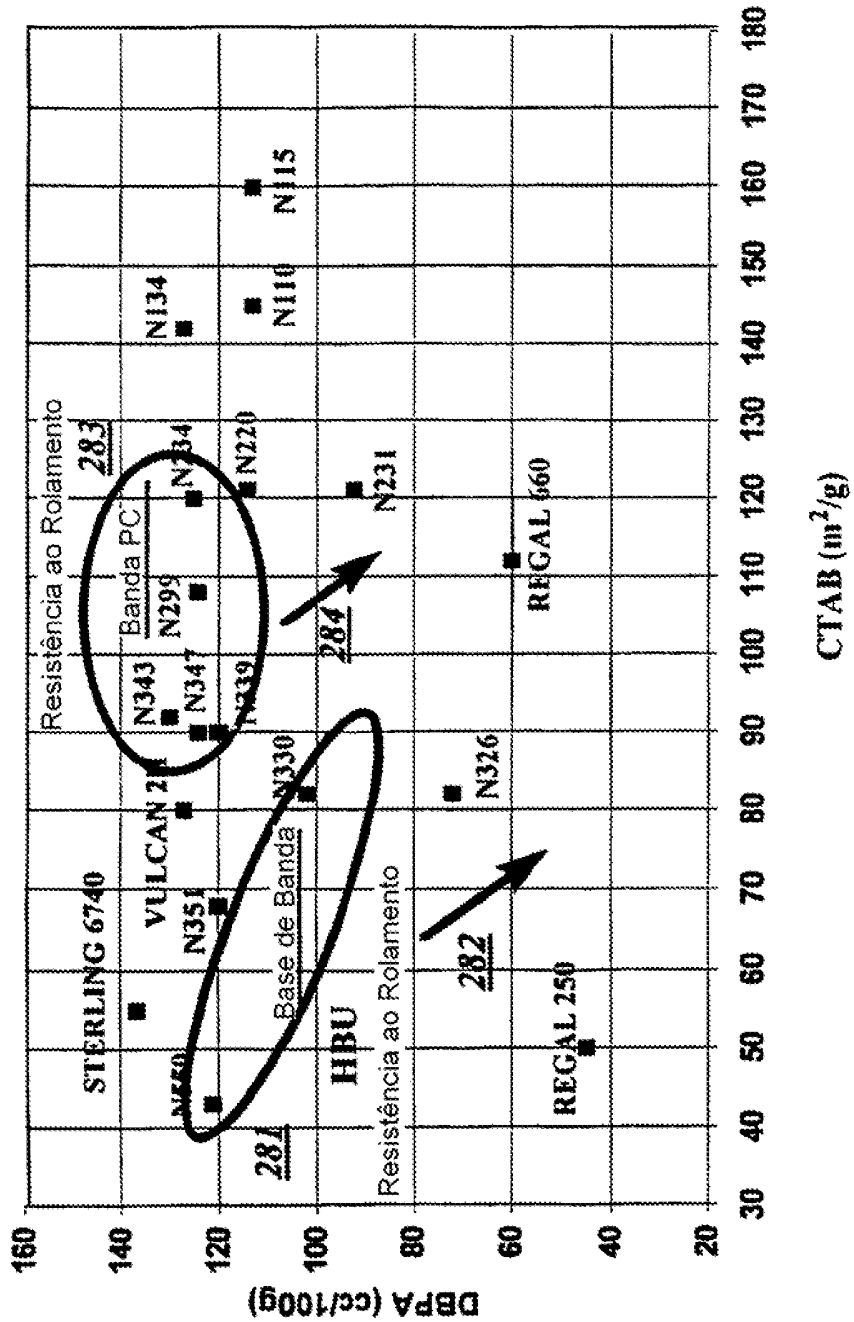

DBPA (cc/100g)
CTAB (m²/g)
Resistência ao Rolamento
Resistência ao Rolamento
Base de Banda
Banda PC
HBU
STERLING 6740
VULCAN 2
N351
N343
N347
N339
N299
N220
N134
N110
N115
N231
N330
N326
REGAL 660
REGAL 250
281
282
283
284

FIG. 29

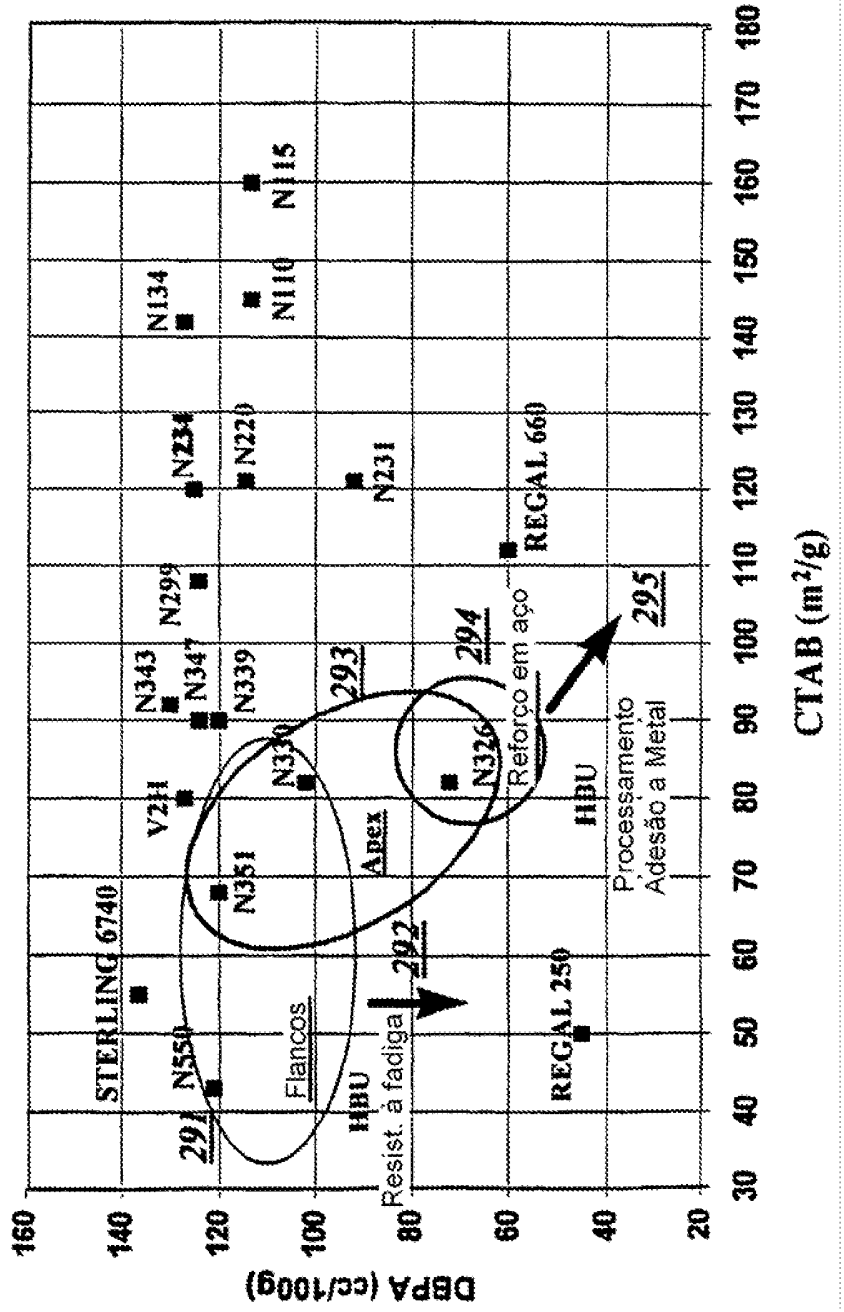

DBPA (cc/100g)
CTAB (m²/g)
160
140
120
100
80
60
40
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
180
STERLING 6740
N550
N351
V211
N343
N347
N339
N330
N299
N326
N231
N234
N220
N134
N110
N115
REGAL 660
REGAL 250
HBU
Resist. à fadiga
Flancos
Apex
Reforço em aço
Processamento
Adesão a Metal
291
292
293
294
295

FIG. 30

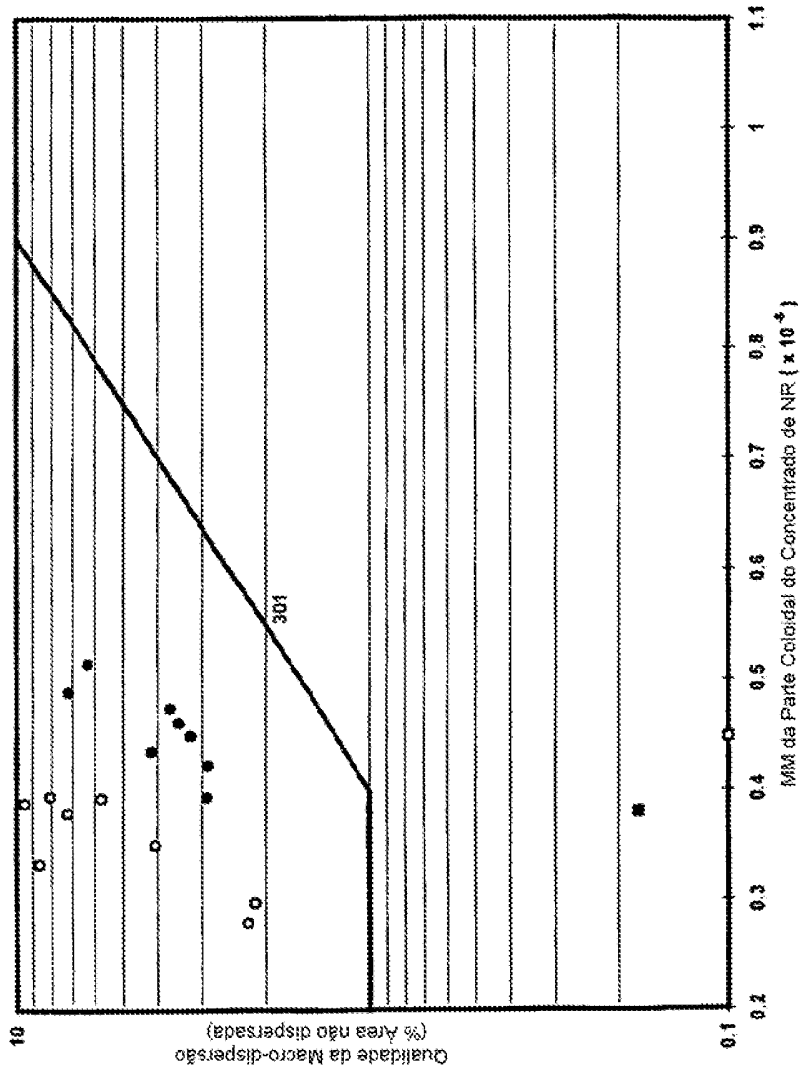
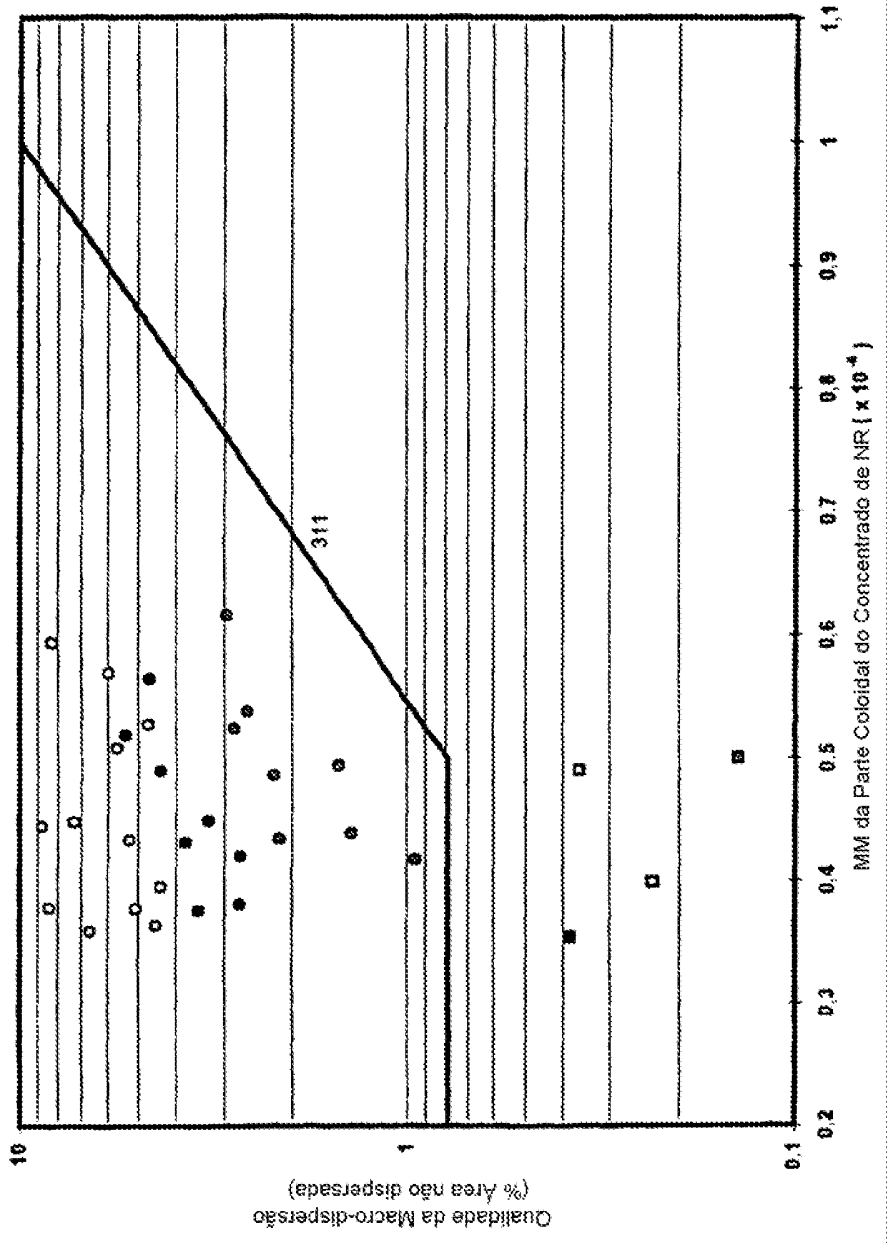

Qualidade da Macro-dispersão
(% Área não dispersada)
10
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
1.1
MM da Parte Coloidal do Concentrado de NR (x 10⁻⁶)
301

FIG. 3I


Qualidade da Macro-dispersão
(% Área não dispersada)
10
1
0,1
311
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1
1,1
MM da Parte Coloidal do Concentrado de NR (x 10⁻⁴)