



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

(21) **PI 0713573-4 A2**

(22) Data de Depósito: 25/06/2007
(43) Data da Publicação: 23/10/2012
(RPI 2181)



(51) *Int.Cl.:*
B32B 25/04
C08L 15/00
B60C 1/00

(54) **Título:** VULCANIZADOS LAMINADOS E USO DOS MESMOS, PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE VULCANIZADOS E USO DE VINILPOLIBUTADIENOS HIDRATADOS

(30) **Prioridade Unionista:** 01/07/2006 DE 102006031317.8

(73) **Titular(es):** Lanxess Deutschland GMBH

(72) **Inventor(es):** Alexander Lissy, Andreas Bischoff, Werner Obrecht

(74) **Procurador(es):** Bhering Advogados

(86) **Pedido Internacional:** PCT EP2007005578 de 25/06/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2008/003411 de 10/01/2008

(57) **Resumo:** VULCANIZADOS LAMINADOS E USO DOS MESMOS, PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE VULCANIZADOS E USO DE VINIPOLIBUTADIENOS HIDRATADOS. A presente invenção refere-se a vulcanizados laminados, nos quais pelo menos uma das camadas se compõe de um vinilpolibutadieno hidratado e as demais, preferencialmente, de borrachas contendo ligações duplas.

**VULCANIZADOS LAMINADOS E USO DOS MESMOS, PROCESSO PARA
PRODUÇÃO DE VULCANIZADOS E USO DE VINILPOLIBUTADIENOS
HIDRATADOS**

Constituem objeto do presente pedido de patente
5 vulcanizados laminados, nos quais uma das camadas se compõe
de um vinilpolibutadieno hidratado e as demais,
preferencialmente, de borrachas contendo ligações duplas. A
produção dos vulcanizados segundo a invenção se dá por co-
vulcanização da estrutura composta de diversas camadas por
10 meio de um sistema de vulcanização com enxofre.

Muitos são os campos de aplicação em que se utiliza uma
composição em camadas dos vulcanizados, visto que, por um
lado, as camadas individuais de materiais distintos devem
atender a exigências funcionais bastante específicas e, por
15 outro, uma boa aderência das camadas umas sobre as outras tem
importância decisiva para a funcionalidade de toda a
estrutura. São exemplos de vulcanizados laminados: pneus,
mangueiras, correias de transmissão e esteiras de transporte.

Para a fabricação de co-vulcanizados laminados é preciso
20 que as camadas individuais apresentem, quando em estado não-
vulcanizado, uma aderência suficientemente alta (tack) e haja
uma aderência suficiente das camadas após a vulcanização.

Esta tarefa é solucionada, por exemplo, pelo fato de se
utilizarem misturas de borrachas distintas para a fabricação
25 das camadas individuais. Este procedimento leva então ao
objetivo quando, em duas misturas de borracha próximas, cada
uma possui uma parte da mesma borracha. Dessa forma, obtém-se
tanto um bom tack das camadas no estado não vulcanizado
quanto uma boa aderência das mesmas após a vulcanização.
30 Tendo em vista que os requisitos para as camadas de um co-
vulcanizado freqüentemente diferem muito, as misturas de
borrachas estranhas modificam a propriedade específica da
mistura de borracha vulcanizada e o vulcanizado laminado
deixa, afinal, de atingir o objetivo desejado. A determinação
35 da quantidade ótima de borracha estranha pode estar ligada a
uma alta complexidade, uma vez que, por um lado, a quantidade

de borracha estranha precisa ser minimizada. Por outro lado, uma quantidade mínima determinada de borracha estranha é necessária para obter *tack* suficiente, em estado não vulcanizado, e uma aderência suficiente após a vulcanização.

5 Caso duas camadas de borracha contíguas sejam totalmente incompatíveis e apresentem ou um *tack* mínimo entre as camadas ou um mínimo de capacidade de co-vulcanização e, além disso, a mistura de borracha estranha supramencionada não leve ao objetivo, a produção vulcanizados laminados ocorre pela
10 aplicação de uma camada intermediária. Segundo a patente DE 3836251-A1, utiliza-se borracha natural epoxidada como camada intermediária. Com a camada intermediária de borracha natural epoxidada ocorre a produção de vulcanizados laminados, bem como em borrachas polares como, por exemplo, em um
15 vulcanizado laminado de policloropreno e borracha nitrílica, bem como em estruturas laminares de borrachas polares e apolares. São exemplos de borrachas polares o policloropreno e a borracha nitrílica; de borrachas apolares, a borracha natural, borracha de polibutadieno e copolímeros e
20 estírol/butadieno. No entanto, este procedimento é bastante dispendioso, já que é preciso produzir e aplicar uma camada adicional de borracha.

Vinilpolibutadienos total e parcialmente hidratados, bem como as características básicas dos correspondentes produtos
25 não reticulados são conhecidos (DE 10324304 A1). O uso de vinilpolibutadieno hidratado para a produção de vulcanizados laminados não é descrito até o momento, especialmente como um *tack* suficientemente alto das camadas não vulcanizadas deve ser ajustado e o que se deve fazer, para que as camadas
30 apresentem aderência alta o suficiente após a vulcanização. Além disso, a patente DE 10324304 A1 não informa como a vulcanização deve ser executada.

Portanto, constitui tarefa da presente invenção a
preparação de vulcanizados laminados, nos quais pelo menos
35 uma dessas camadas contém vinilpolibutadieno hidratado.

Descobriu-se recentemente que misturas de borracha não

vulcanizadas à base de vinilpolibutadieno hidratado com teores de vinil de 30 a 70% antes da hidratação e graus de hidratação de 70 a 98% sem a adição de borrachas estranhas apresentam um *tack* suficiente para poder produzir estruturas laminadas que, após a vulcanização, apresentam aderência suficiente entre as camadas, onde se utiliza um sistema de vulcanização à base de enxofre para a co-vulcanização das diversas camadas.

Desta forma, constituem objeto da presente invenção vulcanizados laminados caracterizados pelo fato de que pelo menos uma das camadas se compõe de uma borracha de vinilpolibutadieno hidratada com teor de vinil de 30 a 70% antes da hidratação, graus de hidratação de 70 a 98% e valores de Mooney de 40 a 140 unidades Mooney (ML 1+4/125°C), sendo que as demais camadas são compostas de borrachas contendo ligações duplas.

Preferencialmente são escolhidos como vinilpolibutadienos hidratados aqueles com graus de hidratação de 80 a 95%, teores de vinil de 40 a 60% antes da hidratação e valores de Mooney na faixa de 60 a 135 unidades Mooney.

Naturalmente, os vulcanizados laminados, dependendo da finalidade do uso, podem conter qualquer número de camadas de vinilpolibutadieno hidratado. As camadas de vinilpolibutadienos hidratados podem localizar-se na região externa dos vulcanizados laminados, bem como entre as camadas das demais borrachas. Desta forma é possível, por exemplo, aplicar uma camada muito fina de vinilpolibutadieno hidratado por aspersão de solução ou também uma placa pré-fabricada a fim de promover uma proteção contra a influência de intempéries. Ou então as camadas podem se encontrar no interior de estruturas, caso devam mostrar um elemento de suporte, de adesão ou outro elemento funcional. Desta forma, as espessuras de camadas dos vinilpolibutadienos hidratados bem como das outras borrachas podem mover-se em uma ampla faixa de aproximadamente 1 µm a vários centímetros. Assim, as

camadas podem ser tanto não vulcanizadas como vulcanizadas parcialmente antes da montagem.

Além disso, é possível produzir vulcanizados laminados ao se fabricarem continuamente misturas de borrachas contendo
5 vinilpolibutadieno hidratado com misturas de outras borrachas com ligações duplas, por exemplo, através de co-extrusão com bicos apropriados e posteriormente se vulcanizar a estrutura não vulcanizada disposta em forma de camadas.

Entre as borrachas contendo ligações duplas que podem
10 ser empregadas para a montagem das camadas nos vulcanizados da invenção incluem-se especialmente: poliisoprenos de origem sintética ou natural (IR e NR), borrachas de estírol-butadieno (SBR), borrachas de butadieno (BR), borrachas de acrilonitrila-butadieno (NBR), borrachas de butila (IIR),
15 borrachas de bromobutila (BIIR), borrachas de clorobutila (CIIR), borrachas de policloropreno, borrachas de acrilonitrila-butadieno hidratadas (HNBR), borracha natural epoxidada (ENR), borrachas de polinorborneno, bem como borrachas à base de polimerizados de etileno/propileno
20 (EPDM), preferencialmente borracha SBR, BR e NR. Naturalmente, é possível empregar as borrachas individuais sobrepostas na mistura quando isto requer o uso posterior dos vulcanizados laminados da invenção. Nas borrachas de acordo com a invenção, pelo menos uma camada possui borrachas
25 contendo ligações duplas. Ela se compõe preferencialmente de borracha SBR, borracha de polibutadieno ou borracha natural ou misturas das mesmas.

Os vinilpolibutadienos hidratados que servem para a montagem em camadas dos vulcanizados da invenção podem ser
30 produzidos segundo a patente DE 103 24 304 A1. Para a produção dos vulcanizados laminados, os vinilpolibutadienos hidratados podem ainda ser empregados com outros componentes de mistura, bem como para a posterior vulcanização com um sistema de vulcanização com enxofre.

35 Dentre os componentes de mistura tradicionais para os vinilpolibutadienos hidratados estão enchimentos, ativadores

de enchimento, diluentes, antioxidantes e agente liberador de molde, bem como os componentes conhecidos necessários para uma vulcanização com enxofre. Também é possível acrescentar materiais de reforço conhecidos.

5 Como enchimentos podem ser utilizados, dentre outros, negro de fumo, ácido silícico, carbonato de cálcio, sulfato de bário, óxido de zinco, óxido de magnésio, óxido de alumínio, óxido de ferro, terra diatomácea, pó de cortiça e/ou silicatos. A escolha dos enchimentos se guia pela
10 propriedade dos vulcanizados que se pretende ajustar. Caso os vulcanizados sejam preparados, por exemplo, para resistir às chamas, recomenda-se o uso de hidróxidos correspondentes, tais como hidróxido de alumínio, hidróxido de magnésio, hidróxido de cálcio, bem como sais aquosos, especialmente
15 aqueles que contêm água como água cristalizada.

Os enchimentos são geralmente utilizados em quantidades de aproximadamente 0,1 a 150 phr. Naturalmente, também é possível empregar os mais diversos enchimentos em mistura uns sobre os outros.

20 Além disso, é possível adicionar, juntamente com os enchimentos, ativadores de enchimento para a obtenção de determinadas características de produto e/ou vulcanização. A adição dos Ativadores de enchimento pode ser realizada durante a produção da mistura, podendo ainda ocorrer um
25 tratamento do enchimento com Ativador de enchimento antes de este ser adicionado à mistura de borracha. Para tanto podem ser empregados silanos orgânicos como, por exemplo, bis(trietoxisililpropil)polisulfano, viniltrimetoxisilano, vinildimetoximetilsilano, viniltriethoxisilano, viniltris(2-
30 metoxi-etoxi)silano, N-ciclohexil-3-aminopropil-trimetoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano, dimetildimetoxisilano, dimetildietoxisilano, trimetiletoxissilano, isooctiltrimetoxisilano,
35 isooctiltriethoxisilano, hexadeciltrimetoxisilano, bem como (octodecil)metildimetoxisilano. Outros Ativadores de

enchimento apresentam, por exemplo, substâncias de superfície ativa como a trietanolamina e etilenoglicóis com pesos moleculares de 74 a 10000 g/mol. A quantidade dos ativadores em geral comporta aproximadamente 0,1 a 5 phr, no que diz
5 respeito à quantidade da porção de borracha.

Como diluentes ou óleos de processo são empregados, de preferência, frações de óleo mineral de alto ponto de ebulição ou diluentes sintéticos, os hidrocarbonetos alifáticos, naftênicos e aromáticos em diversas quantidades.
10 Uma idéia geral dos diluentes ou óleos de processo a serem utilizados é apresentada na Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie, 4^a Ed., Vol. 24, pp. 349-380 (1977). Estes diluentes são empregados em quantidades que variam de aproximadamente 0,1 a 100 phr.

15 Os vulcanizados com enxofre de vinilpolibutadieno hidratado podem ser protegidos ainda, como de costume, pela adição de antioxidantes contra diversas influências externas como, por exemplo, a incidência de calor, luz UV, ozônio ou fadiga dinâmica.

20 Como antioxidantes são considerados especialmente as seguintes substâncias: p-fenilenodiamina como, por exemplo, N-isopropil-N'-fenil-p-fenilenodiamina, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilenodiamina e N,N'-Di(1,4-dimetilpentil)-p-fenilenodiamina, aminas aromáticas secundárias como, por
25 exemplo, 2,2,4-trimetil-1,2-dihidro-quinolina (TMQ) oligomerizada, Difenilamina (DDA) estiolizada, difenilamina (OCD) octilizada e fenil- α -naftilamina (PAN), compostos mercapto como, por exemplo, 2-mercaptobenzimidazol, 4- e 5-metilmercaptobenzimidazol (MB 2) ou seus sais de zinco
30 (ZMB2).

Além disso, podem ser utilizados os antioxidantes fenólicos conhecidos, como os fenóis estericamente impedidos. Combinações dos referidos antioxidantes também podem ser empregadas.

35 Além dos citados antioxidantes, é possível utilizar ceras protetoras contra luz e ozônio na quantidade conhecida

para aumentar a resistência dos vulcanizados contra a ação da luz e/ou do ozônio. Para tanto são consideradas principalmente parafinas com comprimentos de cadeia distintos.

5 Em geral, os antioxidantes são empregados em quantidades que variam de aproximadamente 0,1 a 8 phr, preferencialmente 0,3 a 5 phr, no que diz respeito à quantidade total de polímero.

10 Como agente liberador de molde são considerados, por exemplo: ácidos graxos e oléicos saturados ou parcialmente insaturados e seus derivados (éster de ácido graxo, sais de ácido graxo, álcoois graxos, amidas de ácido graxo), produtos aplicáveis sobre a superfície do molde como, por exemplo, produtos à base de compostos de silicone de baixo peso
15 molecular, produtos à base de polímeros de flúor, bem como produtos à base de resinas fenólicas.

20 Os agentes liberadores de molde são utilizados como componente de mistura em quantidades de aproximadamente 0,2 a 10 phr, preferencialmente 0,5 a 5 phr, no que diz respeito à quantidade total de polímero.

25 A reticulação de borrachas com ligações duplas por meio de enxofre e catalisadores é conhecida aos versados na técnica e, por exemplo, descrita de forma geral em W. Hofmann, "Vulkanisation & Vulkanisationsmittel", Hrsg. Bayer AG Leverkusen (1965), Th. Kempermann, in: Bayer-Mitteilungen para a Gummi-Industrie 50, 29-38 (1978), 5_1, 17-33 (1979), 52, 13-23 (1980), L. H. Davis, A. B. Sullivan, A. Y. Coran, Rubber Chemistry and Technology 60, 125 (1987), bem como R. Casper, J. Witte e G. Kuth in Ullmann's Encyklopädie der
30 technischen Chemie, 4ª Ed., Vol. 13, pp. 640-644 (1977). Nos trabalhos citados são descritos em mais detalhes também os reticuladores e catalisadores apropriados para a vulcanização com enxofre dos vinilpolibutadienos hidratados.

35 Para a reação de reticulação pode-se utilizar enxofre sob a forma elementar solúvel ou insolúvel, bem como sob a forma de agentes liberadores de enxofre.

Como agentes liberadores de enxofre são considerados, por exemplo: dimorfolil dissulfeto, 2-morfolinoditiobenzotiazol, dissulfeto de caprolactamo, tetrassulfeto de dipentametilenotiuramo ou dissulfeto de tetrametiltiuramo.

Para realizar a vulcanização com enxofre recomenda-se, além do enxofre ou dos agentes liberadores de enxofre, adicionar catalisadores adequados, a fim de obter um comportamento de vulcanização tecnicamente razoável ou características físicas tecnicamente adequadas dos vulcanizados. Basicamente, a reticulação pode ocorrer também apenas com enxofre ou agentes liberadores de enxofre. Também é possível efetuar a reticulação dos vinilpolibutadienos hidratados apenas com uma série de catalisadores ou combinações de catalisadores e sem a adição de enxofre elementar ou agentes liberadores de enxofre, quando disto resultar uma propriedade razoável.

Para a reticulação com enxofre acelerada dos vinilpolibutadienos hidratados são utilizados ainda catalisadores e reticuladores à base de ditiocarbamatos, tiuramos, tiazóis, sulfenamidas, xantogenatos, catalisadores com guanidina, ditiofosfatos e caprolactamos.

Como ditiocarbamatos podem ser utilizados, por exemplo: dimetilditiocarbamato de zinco, dietilditiocarbamato de zinco, dibutilditiocarbamato de zinco, etilfenilditiocarbamato de zinco, dibenzilditiocarbamato de zinco, pentametilenditiocarbamato de zinco, dietilditiocarbamato de telúrio, dibutilditiocarbamato de níquel, dimetilditiocarbamato de níquel ou diisononilditiocarbamato de zinco.

Como tiuramos são utilizados, por exemplo, dissulfeto de tetrametiltiuramo, monossulfeto de tetrametiltiuramo, dissulfeto de dimetildifeniltiuramo, dissulfeto de tetrabenziltiuramo, tetrassulfeto de dipentametilentiuramo ou dissulfeto de tetraetiltiuramo. Como tiazóis são utilizados, por exemplo: 2-mercaptobenzotiazol, dissulfeto de

dibenzotiazila, mercaptobenzotiazol de zinco, benzotiazildiciclohexisulfenamida, N-terc-butil-2-benzotiazolsulfenimida ou cobre-2-mercaptobenzotiazol. Como catalisadores de sulfenamida são utilizados, por exemplo: N-ciclohexil-benzotiazilsulfenamida, N-terc-butil-2-benzotiazilsulfenamida, benzotiazil-2-sulfenomorfolida, N-diciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida, 2-morfolinobenzotiazilsulfenamida, 2-morfolinoditiobenzotiazol, N-oxidietilentiocarbamil-N-tercbutilsulfenamida ou oxidietilentiocarbamil-N-oxidetilensulfenamida. Como catalisadores de xantogenato são utilizados, por exemplo: dibutilxantogenato de sódio, isopropildibutilxantogenato de zinco ou dibutilxantogenato de zinco. Como catalisadores de guanidina são utilizados, por exemplo: difenilguanidina, di-o-tolilguanidina, o-tolilbiguanida. Como ditiofosfatos são utilizados, por exemplo, dialquilditiofosfato de zinco (comprimento da cadeia dos radicais alquila C2 a C16), dialquilditiofosfato de cobre (comprimento de cadeia dos radicais alquila C2 a C16) ou polissulfeto de ditiofosforila. Como caprolactamos utiliza-se, por exemplo, ditio-bis-caprolactamo. Entre os outros catalisadores levados em consideração encontram-se, por exemplo: diaminodiisocianato de zinco, hexametilenotetramina, 1,3-bis(citraconimidometil)benzol, assim como dissulfanos cíclicos.

Os catalisadores e reticuladores citados podem ser utilizados tanto isoladamente quanto em misturas. Preferencialmente, as substâncias a seguir são empregadas na reticulação dos vinilpolibutadienos hidratados: enxofre, 2-mercaptobenzotiazol, dissulfeto de tetrametiltiuramo, monossulfeto de tetrametiltiuramo, dibenzilditiocarbamato de zinco, tetrassulfeto de dipentametiltiuramo, dialquiditiofosfato de zinco, dissulfeto de dimorfolila, dietilditiocarbamato de telúrio, dibutilditiocarbamato de níquel, dibutilditiocarbamato de zinco, dimetilditiocarbamato de zinco, ditio-bis-caprolactamo e/ou N-ciclohexil-

benzotiazilsulfenamida.

Os reticuladores e catalisadores podem ser empregados em quantidades de aproximadamente 0,05 a 10 phr, de preferência 0,1 a 8 phr, especialmente 0,5 a 5 phr (dosagem única, cada
5 uma dizendo respeito à substância ativa).

Na reticulação com enxofre dos vinilpolibutadienos hidratados quase sempre é preciso utilizar ativadores inorgânicos ou orgânicos além dos catalisadores de vulcanização ou reticuladores como, por exemplo: óxido de
10 zinco, carbonato de zinco, óxido de chumbo, óxido de magnésio, ácidos graxos orgânicos saturados ou insaturados e seus sais de zinco, poliálcoois, aminoálcoois como, por exemplo, trietanolamina, bem como amina, como dibutilamina, diciclohexilamina, ciclohexiletilamina ou polieteramina.

15 O comportamento na vulcanização da reticulação com enxofre dos vinilpolibutadienos hidratados da invenção também pode - quando tecnicamente necessário ou desejado - também pode ser influenciado por retardantes apropriados. Para tanto são levadas em conta, por exemplo, as seguintes substâncias:
20 N-(ciclohexiltio)ftalimida, anidrido de ácido ftálico, N-fenil-N-(tricloro-metil-sulfenil)-benzilsulfenamida, ácido benzóico ou ácido salicílico.

Ativadores e retardantes podem ser empregados em quantidades de aproximadamente 0,1 a 12 phr,
25 preferencialmente 0,2 a 8 phr e, com especial preferência, em quantidades de 0,5 a 5 phr.

Naturalmente, é possível acrescentar outros aditivos e adjuvantes convencionais às misturas de borrachas, caso necessário para o ajuste da propriedade dos
30 vinilpolibutadienos hidratados reticulados da invenção.

Além disso, os vulcanizados podem ser reforçados ao se adicionarem reforços como fibras de vidro, fibras de poliamidas alifáticas e aromáticas, por exemplo, Aramid®, fibras de poliéster, fibras de álcool polivinílico, fibras de
35 celulose, fibras naturais como algodão ou madeira, bem como tecidos de algodão, poliéster, poliamida, corda de vidro e

corda de aço. Esses materiais de reforço ou fibras curtas precisam receber acabamento adesivo (por exemplo, por banho RFL), conforme o caso, antes de utilizadas, a fim de permitir um laminado rígido com o elastômero. Além disso, é possível
5 produzir corpo compósito com aço, termoplásticos e duroplásticos com o auxílio dos co-vulcanizados da invenção. A produção do laminado se dá ou durante a vulcanização, com o uso de um sistema adesivo apropriado, ou depois de prévia ativação (por exemplo, gravação, ativação de plasma) do
10 veículo, bem como por adesão após a vulcanização.

A mistura dos vinilpolibutadienos hidratados a serem utilizados segundo a invenção com os aditivos supracitados se dá antes da vulcanização nos agregados convencionais, como misturadores internos, extrusores e cilindros. A mistura das
15 demais borrachas citadas, que devem ser utilizadas com o vinilpolibutadieno hidratado no laminado, ocorre de acordo com o estado da técnica de forma idêntica ou semelhante.

O processamento das misturas pode ser realizado de maneira convencional, como calandragem, moldagem por
20 transferência, extrusão ou moldagem por injeção. A temperatura de processamento deve ser escolhida de modo a não haver qualquer vulcanização prematura. Para tanto podem ser realizados os pré-testes correspondentes.

A temperatura ótima para realizar a vulcanização do
25 corpo compósito depende, por sua natureza, da reatividade dos sistemas de reticulação empregados, podendo ocorrer, no presente caso, a temperaturas que variam desde a temperatura ambiente (aprox. 20°C) a aproximadamente 220°C, de preferência sob alta pressão, uma vez que isto se mostra
30 vantajoso para a obtenção de aderência. Os tempos de reticulação são em geral de aproximadamente 20 segundos a 60 minutos, de preferência aproximadamente 30 segundos a 30 minutos.

A própria reação de vulcanização pode ser realizada da
35 maneira convencional em prensas para vulcanização, autoclaves, na presença de ar quente, microondas e outra

irradiação energética (por exemplo, UV ou IR), bem como em banho salino.

A fim de obter determinadas características de produto ou para concluir a vulcanização, pode ser necessário um
5 temperamento posterior. Nestes casos, o mesmo é realizado a temperaturas na faixa de aproximadamente 60°C a 220°C em um período de aproximadamente 2 minutos a 24 h, conforme o caso, sob pressão reduzida.

Os vulcanizados laminados segundo a invenção podem ser
10 utilizados na produção de todos os moldes de borracha, como especialmente artigos de borracha técnica e componentes de pneus, que são dispostos em camadas. Dentre os moldes de borracha laminados podem ser citados, por exemplo: pneus, componentes de pneus, paredes laterais de pneus, correias,
15 botes infláveis, esteiras e cintas transportadoras, perfis, mangueiras, discos, revestimentos, coberturas, solas, vedações, revestimentos de cabos, foles, tampões, bem como corpo compósito de borracha/metal, borracha/plástico e borracha/tecido, de preferência pneus, correias, correias e
20 cintas transportadoras, perfis, mangueiras, assim como corpos compósitos de borracha/metal, borracha/plástico e borracha/tecido.

Exemplos

1. Produção de misturas de borrachas

25 Para a produção das misturas de borrachas na Tabela 1, foi utilizado um misturador interno de 1,5 l e "geometria de rotor de turbomáquina" (GK1.5E da empresa Werner & Pfleiderer). O misturador interno foi pré-temperado a uma temperatura de 50°C. Anteriormente, as borrachas foram
30 colocadas no misturador uma por vez. Decorridos 30 s, todos os demais componentes, menos enxofre e catalisadores, foram adicionados e misturados a uma velocidade de rotor constante de 50 U/min. Após um tempo de mistura de 4 min as misturas foram ejetadas e resfriadas ao ar livre à temperatura
35 ambiente. Em seguida, o enxofre e os catalisadores foram adicionados à mistura no cilindro a 40°C.

Para demonstrar o efeito da invenção, foram produzidas 4 misturas de borrachas com a composição abaixo.

Tabela 1: Composição das misturas de borracha

Componentes	[Peso-Partes]	Mistura 1	Mistura 2	Mistura 3	Mistura 4
NR ¹⁾	[phr]	50	-	60	60
E-SBR Krynol 1712 ²⁾	[phr]	68,75	-	-	-
HVIBR 85 ³⁾	[phr]	-	100	-	-
BR (CB 25) ⁴⁾	[phr]	-	-	40	-
Buna EP G 6950 ⁵⁾	[phr]	-	-	-	40
N 660 ⁶⁾	[phr]	43			
N 326 ⁶⁾	[phr]		60	60	60
Enerthene 1849-1 ⁷⁾	[phr]	8	5	5	5
Edenor 1898-100 ⁸⁾	[phr]	1,5	2,5	2,5	2,5
Antilux 111 ⁹⁾	[phr]	-	1,0	1,0	1,0
6PPD ¹⁰⁾	[phr]	-	2,5	2,5	2,5
TMQ ¹¹⁾	[phr]	1,5	1,5	1,5	1,5
Óxido de zinco ¹²⁾	[phr]	4,0	5,0	5,0	5,0
CBS ¹³⁾	[phr]		1,0	0,7	0,7
MBT ¹⁴⁾	[phr]	0,5	-	-	-
TMTM ¹⁵⁾	[phr]	1,25	-	-	-
Enxofre ¹⁶⁾	[phr]	2,0	2,5	2,5	2,5

1) Borracha Natural de Grau 5 Especificada Tecnicamente (NR TSR5), pré-mastigada em DEFO 700 em um cilindro de laboratório.

2) Borracha de butadieno/estírol (Krynol 1712 da empresa Lanxess Elastomer France) com estírol a 23,5% em peso, tensionada como óleo a 27,3 phr, viscosidade de Mooney ML 1+4/1000C = 51 ME.

3) Vinilpolibutadieno hidratado produzido segundo a patente DE 10324304 A1; Designação; HVIBR 85 (teor de vinil antes da hidratação: 50%, grau de hidratação: 85%; viscosidade de Mooney ML 1+4/125°C = 78 ME).

4) Alto-cis-polibutadieno à base de catalisador de neodímio (Buna CB 25 da empresa Lanxess Deutschland GmbH) com teor cis de pelo menos 96%, viscosidade de Mooney ML

1+4/1000C = 44 ME.

5) Buna EP G 9650 da empresa Lanxess Deutschland GmbH (teor de eteno: 53% em peso; teor de ENB: 6,5% em peso; viscosidade de Mooney (ML 1+8/150 0C = 60 ME).

6) Negros-de-fumo da empresa Degussa AG.

7) Óleo mineral da empresa BP Deutschland GmbH.

8) Ácido esteárico da empresa Cognis Deutschland GmbH.

9) Cera protetora contra luz à base de mistura de parafina com faixa de fusão 64-68°C da empresa RheinChemie Rheinau GmbH.

10) N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilenodiamina (Vulkanox® 4020/LG da empresa Lanxess Deutschland GmbH).

11) 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina/polimerizada (Vulkanox® HS, da empresa Lanxess Deutschland GmbH).

12) Óxido de zinco Rotsiegel da empresa Grillo Zinkoxid GmbH.

13) N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida (Vulkacit®CZ/EG da empresa Lanxess Deutschland GmbH).

14) 2-Mercaptobenzotiazol (Vulkacit®Merkapto da empresa Lanxess Deutschland GmbH).

15) Monossulfeto de tetrametiltiuramo (Rhenogran®TMTM 80 der RheinChemie Rheinau GmbH).

16) Enxofre em pó Chancel 90/95° da empresa Solvay Deutschland GmbH.

2. Determinação do tack das misturas não vulcanizadas

Para determinar o tack foram extraídas das misturas não vulcanizadas em um cilindro de laboratório moldes em forma de disco com espessura de 1,2 - 1,5 mm. Os moldes são cobertos em ambos os lados com uma película de teflon, sendo produzidas daí placas paralelas por compressão em prensa de laboratório a frio (tempo de pressão de 30min a 150 bar) com 1 mm de espessura de material. Dessas placas são picotados corpos de prova com as dimensões 48*6*1 mm.

Antes do teste, a película é removida e as amostras são pressionadas uma contra a outra em cruz em um ângulo de 90° (tempo de contato de 10s a uma capacidade de pressão de

6,67N). Da geometria da amostra resulta uma superfície de contato de 36 mm².

Em seguida, as amostras são tiradas uma da outra em um aparelho Tel Tack da empresa Monsanto com velocidade de alimentação de 1 polegada/min, sendo medida a força necessária para tanto. Para cada combinação de mistura são produzidos e medidos seis corpos de prova.

Foram realizadas medições de *tack* nas seguintes combinações de camadas, sendo determinados os seguintes valores máximos da força de adesão (valores médios obtidos de seis medições):

Mistura 1 / Mistura 2: 4 N (exemplo segundo a invenção)

Mistura 1 / Mistura 3: 3,3 N (exemplo comparativo)

Mistura 1 / Mistura 4: 5 N (exemplo comparativo)

Nestes testes foi mostrado que o *tack* da mistura não vulcanizada da invenção à base de vinilpolibutadieno hidratado sem adição de borrachas estranhas se mantém no nível das misturas comparativas.

3. Determinação da adesão após a vulcanização

O comportamento da vulcanização das misturas foi determinado segundo ASTM D 5289 a 180°C e um tempo de medição de 30 minutos com o movimento do reômetro Moving Die MDR2000 da empresa Alpha Technology. Valores de vulcanização característicos: F_a , F_{max} , $F_{max}-F_a$, t_{10} , t_{50} , t_{90} e t_{95} .

Tabela 2: Comportamento da vulcanização das misturas de borrachas

Nº da mistura de borracha		Mistura 1	Mistura 2	Mistura 3	Mistura 4
F_a	[dNm]	0,40	2,56	2,72	2,72
F_{max}	[dNm]	9,89	22,35	20,08	19,82
$F_{max} - F_a$	[dNm]	9,49	19,78	17,36	17,10
t_{10}	[dNm]	0,82	3,1	2,17	1,91
t_{50}	[dNm]	1,01	5,48	3,08	3,31
t_{90}	[dNm]	1,53	14,42	5,54	6,81
t_{95}	[dNm]	1,93	19,02	6,51	7,96

Legenda segundo a norma DIN 53 529, Parte 3:

F_a : display do medidor de vulcanização no mínimo da isoterma de reticulação

F_{max} : máximo do display do medidor de vulcanização

5 $F_{max} - F_a$: diferença dos displays do medidor de vulcanização entre o máximo e o mínimo

t_{10} : momento em que se atingem 10% da conversão final

t_{50} : momento em que se atingem 50% da conversão final

t_{90} : momento em que se atingem 90% da conversão final

10 t_{95} : momento em que se atingem 95% da conversão final

Para determinar a aderência após a vulcanização, foram extraídos das misturas não vulcanizadas, em um cilindro de laboratório, moldes em forma de disco com espessura de 2mm. Dos moldes foram perfuradas faixas com as dimensões de 15 150x20x2 mm. As faixas de mistura das diversas combinações de mistura foram sobrepostas com exatidão, onde na parte superior de uma superfície de 60 mm² foi colocada uma película de teflon, a fim de que pudessem ser depois afixados nas mesmas as presilhas da máquina de teste de tensão. Os 20 corpos de prova assim preparados foram vulcanizados em uma prensa de vulcanização a uma temperatura de 160°C e pressão de 150 bar em moldes apropriados; tempo de vulcanização: 15 min. Os corpos compósitos vulcanizados foram armazenados temporariamente por 24 h à temperatura ambiente antes do 25 início do teste.

Para realizar o ensaio de adesão, as extremidades não aderidas do corpo compósito foram presas nas presilhas da barra transversal da máquina de teste de tensão e extraídas uma da outra com velocidade de 100 mm/min.

30 Aqui foram determinados os seguintes valores para a aderência das camadas depois da vulcanização ocorrida (valores médios resultantes de seis ensaios):

Mistura 1 / Mistura 2: 120 N (exemplo segundo a invenção)

35 Mistura 1 / Mistura 3 : 125 N (exemplo comparativo)

Mistura 1 / Mistura 4: 140 N (exemplo comparativo)

No exemplo da invenção foi mostrado que a capacidade de adesão da camada de vinilpolibutadieno hidratado após a vulcanização fica na mesma grandeza que nos exemplos comparativos. Ao contrário destes, não foi adicionada
5 qualquer borracha estranha à camada de vinilpolibutadieno hidratado.

REIVINDICAÇÕES

1. Vulcanizados laminados, **caracterizados** pelo fato de que pelo menos uma das camadas contém borracha de vinilpolibutadieno hidratado com teor de vinil, antes da hidratação, de 30 a 70%, graus de hidratação de 70 a 98%, e valores de Mooney de 40 a 140 unidades Mooney (ML 1+4/125°C) e as demais camadas contém borrachas que apresentam ligações duplas.

2. Vulcanizados laminados, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizados** pelo fato de que pelo menos outra camada contém borrachas que apresentam ligações duplas.

3. Vulcanizados laminados, de acordo com as reivindicações 1 e 2, **caracterizados** pelo fato de que pelo menos outra camada contém borracha SBR, borracha de polibutadieno ou borracha natural (borracha NR), ou misturas dessas borrachas.

4. Processo para produção de vulcanizados, da reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de a estrutura em camadas que serve de base aos vulcanizados ser vulcanizada por vulcanização com enxofre.

5. Processo para produção de vulcanizados, da reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de a estrutura em camadas que serve de base aos vulcanizados ser produzida pela montagem de moldes planos não vulcanizados ou vulcanizados parcialmente e pela posterior vulcanização com enxofre.

6. Processo para produção de vulcanizados, da reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de a estrutura em camadas que serve de base aos vulcanizados ser produzida por co-extrusão e posterior vulcanização com enxofre.

7. Processo para produção de vulcanizados, da reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de a estrutura em camadas que serve de base aos vulcanizados ser produzida por aplicação de uma solução contendo os vinilpolibutadienos hidratados sobre outra camada, a qual contém borrachas que apresentam ligações duplas, e pela posterior vulcanização com enxofre.

8. Uso de vulcanizados laminados, da reivindicação 1, **caracterizado** por se destinar à produção de moldes em borracha laminados.

5 9. Uso de vulcanizados laminados, da reivindicação 1, **caracterizado** por se destinar à produção de artigos de borracha técnica, laminados.

10. Uso de vinilpolibutadienos hidratados, **caracterizado** por se destinar à produção de componentes de pneus em camadas, de acordo com a reivindicação 1.

10 11. Uso de vinilpolibutadienos hidratados, **caracterizado** por se destinar à produção de paredes laterais de pneus em camadas de acordo com a reivindicação 1.

**VULCANIZADOS LAMINADOS E USO DOS MESMOS, PROCESSO PARA
PRODUÇÃO DE VULCANIZADOS E USO DE VINILPOLIBUTADIENOS
HIDRATADOS**

5 A presente invenção refere-se a vulcanizados laminados,
nos quais pelo menos uma das camadas se compõe de um
vinilpolibutadieno hidratado e as demais, preferencialmente,
de borrachas contendo ligações duplas.