



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

(21) PI 0823330-6 A2



* B R P I 0 8 2 3 3 3 0 A 2 *

(22) Data de Depósito: 16/10/2008
(43) Data da Publicação: 29/10/2013
(RPI 2234)

(51) Int.Cl.:
C08L 23/28
C08J 3/20
C08K 13/02
C08K 3/36
C08K 5/17
C08K 5/50
C08K 5/548
C08L 21/00

(54) Título: COMPOSTOS DE BORRACHA DE BUTILA COMPREENDENDO UM SISTEMA MODIFICADOR DE TRÊS COMPONENTES MISTOS, E SEU PROCESSO DE PREPARAÇÃO

(30) Prioridade Unionista: 19/10/2007 US 60/999,667

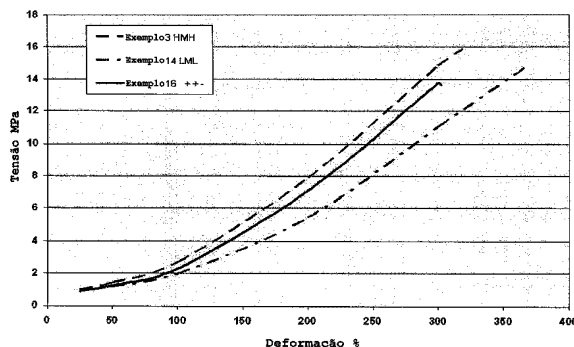
(73) Titular(es): Lanxess Inc.

(72) Inventor(es): Ezio Campomizzi, Kevin Kulbaba, Lionel Cho-Young, Ralf-Ingo Schenkel

(86) Pedido Internacional: PCT CA2008001828 de 16/10/2008

(87) Publicação Internacional: WO 2009/049413de 23/04/2009

(57) Resumo: COMPOSTOS DE BORRACHA DE BUTILA COMPREENDENDO UM SISTEMA MODIFICADOR DE TRÊS COMPONENTES MISTOS, E SEU PROCESSO DE PREPARAÇÃO. A presente invenção se refere a compostos de borracha contendo um elastômero de halobutila, pelo menos um elastômero adicional, uma carga mineral e pelo menos um sistema modificador misto com três componentes compreendendo um silano, uma fosfina e um aditivo que compreende pelo menos um grupo hidroxila e um grupo funcional que compreende uma amina básica. Também é descrito um processo para preparação dos referidos compostos. Os compostos são particularmente úteis em bandas de rodagem de pneus, e exibem propriedades aperfeiçoadas de processabilidade, tração, resistência à laminação e desgaste.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COMPOSTOS DE BORRACHA DE BUTILA COMPREENDENDO UM SISTEMA MODIFICADOR DE TRÊS COMPONENTES MISTOS, E SEU PROCESSO DE PREPARAÇÃO**".

5 Dividido do PI0818579-4, depositado em 16.10.2008.

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a compostos de borracha que contêm um elastômero de halobutila, pelo menos um elastômero adicional, uma carga de mineral e pelo menos um sistema modificador de três compo-
10 nentes mistos que compreende um composto de silano, um composto de fosfina e um aditivo que compreende pelo menos um grupo hidroxila e um grupo funcional que compreende uma amina básica. Os compostos são particularmente úteis para bandas de rodagem de pneus e exibem processabilidade, tração e propriedades de resistência ao desgaste aperfeiçoadas.

15 A presente invenção também refere-se a um processo para a preparação de um composto de borracha que compreende misturar um elastômero de halobutila, pelo menos um elastômero adicional, uma carga de mineral e pelo menos um sistema modificador de três componentes mistos que compreende um composto de silano, um composto de fosfina e um adi-
20 tivo que compreende pelo menos um grupo hidroxila e um grupo funcional que compreende uma amina básica.

ANTECEDENTES

Sabe-se que cargas reforçadoras, tais como negro de fumo e sílica, aperfeiçoam muito as propriedades de resistência e fadiga de com-
25 postos elastoméricos. Também é sabido que a interação química ocorre entre o elastômero e a carga. Por exemplo, a boa interação entre o negro de fumo e elastômeros altamente insaturados, tais como polibutadieno (BR) e copolímeros de estireno e butadieno (SBR) ocorre devido ao grande número de ligações duplas carbono-carbono presentes nesses polímeros. Os elas-
30 tômeros de butila podem ter apenas um décimo, ou menos, das duplas ligações carbono-carbono encontradas em BR ou SBR e os compostos feitos com elastômeros de butila são conhecidos por interagir deficientemente com

o negro de fumo. Por exemplo, um composto preparado pela mistura de negro de fumo com uma combinação de BR e elastômeros de butila resulta em domínios de BR, que contêm a maior parte do negro de fumo, e domínios de butila que contêm muito pouco negro de fumo. Também é sabido que os compostos de butila têm pouca resistência à abrasão.

O Pedido de Patente Canadense 2.293.149 descreve que é possível produzir composições de elastômero de butila carregadas com propriedades aperfeiçoadas pela combinação de elastômeros de halobutila com sílica e silanos específicos. Esses silanos atuam como agentes de dispersão e ligação entre o elastômero de butila halogenado e a carga. Entretanto, uma desvantagem do uso de silanos é a evolução de álcool durante o processo de produção e, potencialmente, durante o uso do artigo manufaturado produzido por esse processo. Além disso, os silanos aumentam significativamente o custo do artigo fabricado resultante.

O Pedido de Patente Canadense 2.339.080 descreve um processo para a preparação de composições que contêm elastômeros de halobutila e compostos orgânicos que contêm pelo menos um grupo que contém nitrogênio básico e pelo menos um grupo hidroxila, no qual há uma interação melhorada entre o elastômero e uma carga, especialmente uma carga mineral. Eram compostos de interesse que continham uma amina primária e grupos hidroxila tais como etanolamina. Embora solucionando o problema de aperfeiçoar a interação entre o elastômero e a carga, as composições têm que ser processadas cuidadosamente para evitar qualquer pré-vulcanização indesejável da composição. Aqueles versados na técnica entendem a expressão "pré-vulcanização" como significando a reticulação prematura da composição durante o processamento.

O Pedido de Patente Canadense 2.412.709 descreve um processo para preparar composições contendo elastômeros de halobutila, compostos orgânicos contendo pelo menos um grupo de nitrogênio básico e pelo menos um grupo hidroxila e halogênios de metal hidratados. O processo fornece uma interação intensificada entre o elastômero e as cargas minerais, enquanto ao mesmo tempo fornecem uma pré-vulcanização segura. Entre-

tanto, as propriedades de tração e resistência ao desgaste da composição tinham ainda que ser aperfeiçoadas depois.

O Pedido de Patente Canadense 2.418.822 descreve um processo para preparar um elastômero de halobutila carregado, que compreende misturar um elastômero de halobutila com pelo menos uma carga mineral que tenha sido reagida com pelo menos um composto orgânico contendo pelo menos um grupo contendo nitrogênio básico e pelo menos um grupo hidroxila e, opcionalmente, com pelo menos um composto silazano. O processo fornece interação intensificada entre o elastômero e as cargas minerais, enquanto que ao mesmo tempo fornece uma pré-vulcanização segura aperfeiçoada. Entretanto, as propriedades de tração e resistência ao desgaste da composição tinham que ser aperfeiçoadas depois.

O Pedido de Patente Canadense 2.564.446 descreve o uso de um sistema modificador de dois componentes mistos em compostos de borracha. O sistema modificador misto compreende um modificador de silano com um composto contendo pelo menos um grupo hidroxila e um grupo funcional contendo um agrupo amino básico. Esse sistema modificador de dois componentes foi mostrado ter vantagens sobre qualquer classe de modificadores usados individualmente. Os compostos exibiam propriedades de tração aperfeiçoadas, mas esses materiais exibiam alta viscosidade de Mooney do composto e baixa processabilidade.

Em uma recente publicação de Parent et al (*Macromolecules*, **37** (2004) 7477-7483; *Polymer*, **45** (2004) 8091-8096) o uso de trifetil fosfina foi mostrado gerar um "ionômero" de butila depois da misturação no estado sólido. Esses derivados de ionômero de brometo de fosfônio de um elastômero baseado em isobutileno (IIR-PPh₃Br) mostram interações iônicas aperfeiçoadas com argilas de montmorilonita trocadora de íon levando a propriedades de barreira e de reforço mecânico aperfeiçoadas. Interações aumentadas similares de polímero-carga foram observadas entre o ionômero e sílica precipitada, resultando em aglomeração reduzida da carga e graus maiores de reforço da carga.

Entretanto, ainda há uma necessidade de compostos de borra-

cha úteis em bandas de rodagem que exibam processabilidade, tração quando molhadas, resistência de rolamento e/ou resistência ao desgaste aperfeiçoadas.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção refere-se a compostos de borracha contendo elastômeros de halobutila que são úteis em bandas de rodagem. Surpreendentemente, foi descoberto que um efeito sinérgico ocorre em compostos de elastômero de halobutila quando um sistema modificador misto, que compreende pelo menos três componentes (um composto de silano, um
10 composto de fosfina e um aditivo que compreende pelo menos um grupo hidroxila e um grupo funcional que compreende uma amina básica) é utilizado durante a combinação. As propriedades do composto resultante são superiores àquelas fornecidas pelo uso de qualquer componente isolado do sistema modificador misto ou de quaisquer dois componentes do sistema
15 modificador misto. O composto tem processabilidade aperfeiçoada (caracterizada pelo composto de Mooney reduzido e segurança de pré-vulcanização aperfeiçoada) e propriedades adicionais superiores inesperadas úteis nos compostos para bandas de rodagem, tais como tração no molhado, resistência de rolamento (indicada pelos valores da tangente delta do composto) e
20 resistência ao desgaste.

De acordo com um aspecto da presente invenção, é fornecido um composto de elastômero de halobutila compreendendo um elastômero de halobutila, pelo menos um elastômero adicional, uma carga e um sistema modificador de três componentes mistos compreendendo um silano, uma
25 fosfina e um aditivo que compreende pelo menos um grupo hidroxila e um grupo funcional que compreende uma amina básica.

De acordo com outro aspecto da presente invenção, é fornecido um processo para a preparação de um composto de elastômero de halobutila que compreende misturar um elastômero de halobutila, pelo menos um
30 elastômero adicional, uma carga e um sistema modificador de três componentes mistos compreendendo um silano, uma fosfina e um aditivo que compreende pelo menos um grupo hidroxila e um grupo funcional que com-

preende uma amina básica.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

figura 1 - ilustra tensão de deformação de compostos selecionados (1-16).

5 figuras 2a, b, c, d - ilustram a tan delta, em uma temperatura específica e as respostas da propriedade física versus o nível individual de modificador de compostos de elastômero carregados de butil-SBR-BR (17-27).

10 figuras 3a, b, c, d - ilustram a tan delta, em uma temperatura específica e as respostas da propriedade física versus modificadores pareados, em um nível fixo de silano, de compostos de elastômero carregados de butil-SBR-BR (28-34).

15 figuras 4a, b, c, d - ilustram a tan delta, em uma temperatura específica e as respostas da propriedade física versus modificadores pareados, em um nível fixo de N,N-dimetilaminoetanol (DMAE) de compostos de elastômero carregados de butil-SBR-BR (35-40).

20 figuras 5a, b, c, d - ilustram a tan delta, em uma temperatura específica e as respostas da propriedade física versus modificadores pareados, em um nível fixo de trifenilfosfina (TPP) de compostos de elastômero carregados de butil-SBR-BR (41-46).

figura 6 ilustra a resposta da tan delta versus a temperatura de compostos de elastômero carregados de butil-SBR-BR que compreendem um terpolímero de halobutila (47-48).

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

25 A frase "elastômero(s) de halobutila" como usada aqui refere-se a um elastômero de butila cloretado ou brometado. Elastômeros de butila brometados são preferidos e a presente invenção é ilustrada, por meio de exemplo, com relação a elastômeros de bromobutila. Deve ficar compreendido, entretanto, que a presente invenção estende-se ao uso de elastômeros de butila cloretada.

30

Elastômeros de halobutila adequados para uso na presente invenção incluem, mas não são limitados a elastômeros de butila brometados.

Tais elastômeros podem ser obtidos pela brominação de borracha de butila, que é um copolímero de um monômero de iso-olefina e um comonômero C_4 a C_8 de diolefina conjugado. Comonômeros aromáticos de vinila, tais como C_1 - C_4 alquila substituída por estireno, podem ser usados como comonômeros adicionais ou como substitutos para os comonômeros de diolefina conjugados. ((Um exemplo de um elastômero de halobutila que inclui um comonômero aromático de vinila como um substituto para um comonômero de diolefina conjugada é o copolímero de isobutileno metilestireno brometado (BIMS), no qual o comonômero aromático de vinila é p-metilestireno. Um exemplo de um elastômero de halobutila, em que o comonômero aromático de vinila é fornecido em adição ao comonômero de diolefina conjugada é um terpolímero halogenado de isobutileno, isopreno e p-metilestireno, por exemplo, como descrito em US 6.960.632, que está incorporado aqui por referência.

Iso-olefinas que têm entre 4 a 7 átomos de carbono são adequadas para uso na presente invenção. Exemplos específicos de tais C_4 - C_7 isomono-olefinas incluem isobutileno, 2-metil-1-buteno, 3-metil-1-buteno, 2-metil-2-buteno, 4-metil-1-penteno e misturas dos mesmos. O monômero de C_4 - C_7 isomono-olefina mais preferido é o isobutileno.

C_4 - C_8 diolefinas conjugadas preferidas incluem, por exemplo, 1,3-butadieno, isopreno, 2-metil-1,3-pentadieno, 4-butil-1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-pentadieno 1,3-hexadieno, 1,3-octadieno, 2,3-dibutil-1,3-pentadieno, 2-etil-1,3-pentadieno, 2-etil-1,3-butadieno e similares, sendo 1,3-butadieno e isopreno os mais preferidos. O polímero baseado em uma iso-olefina e um monômero de diolefina conjugado podem ser um copolímero que compreende um ou mais monômeros de dieno conjugados ou um terpolímero que compreende um monômero de dieno conjugado e um monômero aromático de vinila.

Se monômeros aromáticos de vinila são usados, eles devem ser copolimerizáveis com outros monômeros a serem empregados. Geralmente, qualquer monômero aromático de vinila que é conhecido por polimerizar com inibidores de metal alcalino pode ser usado. Tais monômeros aromáticos de

vinila geralmente contêm na faixa de 8 a 20 átomos de carbono, preferivelmente entre 8 a 14 átomos de carbono. Exemplos de tais monômeros aromáticos de vinila incluem estireno, alfa-metil estireno, vários alquil estirenos incluindo p-metilestireno, p-metóxi estireno, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno, 4-vinil tolueno e similares. Embora monômeros aromáticos de vinila substituídos por alquila sejam preferidos, o estireno é preferido para a copolimerização com 1,3-butadieno sozinho ou para terpolimerização com ambos, 1,3-butadieno e isopreno. Para a copolimerização com isobutileno ou terpolimerização com isobutileno e isopreno, p-metilestireno é o monômero aromático de vinila substituído por alquila preferido.

Exemplos específicos dos elastômeros de butila brominados são baseados em elastômeros de butila contendo na faixa de 0,1 a 10 por cento em peso, preferivelmente entre 0,5 a 5 por cento em peso, mais preferivelmente entre cerca de 1 a 2,5 por cento em peso de unidades repetidas derivadas de diolefina, preferivelmente isopreno, na faixa de 90 a 99,9 por cento em peso, preferivelmente 95 a 99,5 por cento em peso, mais preferivelmente 97,5 a cerca de 99 por cento em peso de unidades repetidas derivadas de iso-olefina, preferivelmente, butileno, baseado no conteúdo de hidrocarboneto do polímero. Depois da brominação, os elastômeros de butila brominada contêm na faixa de 0,1 a 9 por cento em peso, preferivelmente 0,5 a 3 por cento em peso e mais preferivelmente entre 0,75 a 2,3 por cento em peso de bromo, baseado no polímero de bromobutila. Um elastômero de bromobutila típico tem uma viscosidade de Mooney de acordo com DIN 53 523 (ML 1 + 8 a 125°C) na faixa entre 25 a 60.

Um estabilizador pode ser adicionado ao elastômero de butila brominada. Estabilizadores adequados incluem o estearato de cálcio e o óleo de soja epoxidizado, preferivelmente usados em uma quantidade na faixa de 0,5 a 5 partes em peso por 100 partes em peso da borracha de butila brominada (phr).

Exemplos de elastômeros de butila brominada adequados comercialmente disponíveis incluem LANXESS Bromobutyl 2030 (BB2030), LANXESS Bromobutyl 2040 (BB2040), e LANXESS Bromobutyl X2 comerci-

almente disponibilizados por LANXESS Corporation. BB2030 tem uma viscosidade de Mooney (ML 1+8 @ 125°C) de 32 ± 4 , um conteúdo de bromo de $2,0 \pm 0,3$ por cento do peso e um peso molecular aproximado de 450.000 gramas por mol.

5 De acordo com a presente invenção, o elastômero de halobutila é usado em combinação com outro elastômero ou uma mistura de dois ou mais elastômeros. Elastômeros adequados incluem elastômeros baseados em dieno tais como, mas não limitados à borracha de butadieno (BR), à bor-
10 racha de butadieno-estireno (SBR, incluindo ESBR e SSBR), à borracha de butadieno-nitrila (NBR, incluindo HNBR), e à borracha natural (NR, incluindo NR epoxidizada ou ENR). Uma combinação preferida inclui um elastômero de halobutila, um elastômero de borracha de butadieno e um elastômero de borracha de butadieno-estireno.

De acordo com a presente invenção, o composto de elastômero
15 de halobutila é reforçado com pelo menos uma carga mineral. A carga mineral pode ser fornecida como um tipo único de carga ou como uma combinação de cargas, incluindo uma combinação que inclui uma carga mineral e uma carga não-mineral, tal como negro de fumo. As cargas minerais preferidas compreendem, por exemplo, sílica, silicatos, argila (tais como bentonita),
20 gipsita, alumina, dióxido de titânio, talco e similares, assim como misturas desses.

Exemplos adicionais de cargas minerais adequadas incluem:

- sílicas altamente dispersivas, preparadas, por exemplo, pela precipitação de soluções de silicato ou pela hidrólise em chama de halogenetos de silício, com áreas superficiais específicas de 5 a 1000, preferivel-
25 mente 20 a 400, mais preferivelmente, 100 a 250 m²/g (áreas superficiais específicas BET) e com tamanhos primários de partícula de 10 a 400 nm; as sílicas também podem, opcionalmente, estar presentes como óxidos misturados com outros óxidos de metal, tais como Al, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr e Ti;

30 - silicatos sintéticos, tais como silicato de alumínio e silicato de metal alcalinoterroso;

- silicato de magnésio ou silicato de cálcio, com áreas superfici-

ais específicas BET de 20 a 400 m²/g e com diâmetros primários de partícula de 10 a 400 nm;

- silicatos naturais, tais como caulim e outra sílica que ocorra naturalmente;

5 - fibras de vidro e produtos de fibra de vidro (revestimento, extrudatos) ou microesferas de vidro;

- óxidos de metal, tais como óxido de zinco, óxido de cálcio, óxido de magnésio e óxido de alumínio;

10 - carbonatos de metal, tais como carbonato de magnésio, carbonato de cálcio e carbonato de zinco;

- hidróxidos de metal, por exemplo, hidróxido de alumínio e hidróxido de magnésio ou combinações dos mesmos.

Como essas partículas minerais têm grupos hidroxila sobre suas superfícies, tornando-as hidrofílicas e oleofóbicas, é difícil obter uma boa
15 interação entre as partículas de carga e o elastômero de butila. Para vários propósitos, o mineral preferido é a sílica, especialmente a sílica altamente dispersiva, por exemplo, a sílica preparada pela precipitação com dióxido de carbono de silicato de sódio.

Partículas secas amorfas de sílica adequadas para uso como
20 cargas minerais de acordo com a presente invenção têm um tamanho médio de partícula aglomerada na faixa entre 0,1 a 100 microns, preferivelmente entre 0,5 e 50 microns e mais preferivelmente entre 1,0 e 25 microns. É preferido que menos do que 10 por cento do volume das partículas aglomeradas estejam abaixo de 0,5 micron ou acima de 50 microns de tamanho. Uma
25 sílica seca amorfa adequada tem uma área superficial BET, medida de acordo com DIN (Deutsche Industrie Norm) 66131, entre 50 e 450 metros quadrados por grama e uma absorção DBP, medida de acordo com DIN 53601, entre 150 e 400 gramas por 100 gramas de sílica e uma perda na secagem, como medida de acordo com DIN ISO 787/11, entre 0 e 10 por cento do peso. Cargas de sílica adequadas estão comercialmente disponíveis sob os
30 nomes comerciais de HiSil 210, HiSil 233 e HiSil 243 disponibilizadas por PPG Industries Inc. Também são adequadas Vulkasil S e Vulkasil N, comer-

cialmente disponibilizadas por Bayer AG, assim como os tipos de sílica altamente dispersáveis tais como, por exemplo, mas não limitadas a Zeosil 1165 MP (Rhodia) e Ultrasil 7005 (Degussa) e similares.

5 Cargas minerais também podem ser usadas em combinação com cargas não-minerais conhecidas, tais como

- negros de fumo; negros de fumo adequados são preferivelmente preparados pelos processos da lâmpada de luz negra, negro de fumo de fornalha ou negro de fumo a gás e têm áreas superficiais específicas BET de 20 a 200 m²/g, por exemplo, negros de fumo SAF, ISAF, HAF, FEF ou GPF;
10 ou

- géis de borracha, preferivelmente aqueles baseados em polibutadieno, copolímeros de butadieno/estireno, copolímeros de butadieno/acrilonitrila e policloropreno.

15 Cargas não-minerais podem estar presentes em uma quantidade de até 60 phr. É preferido que a carga mineral constitua pelo menos 35% em peso do volume total da carga. Se a composição de elastômero de halobutila da presente invenção está misturada com outra composição elastomérica, essa outra composição pode conter cargas minerais e/ou não-minerais.

20 A primeira das três classes de compostos usados como uma parte do sistema modificador misto da presente invenção inclui um composto de silano. O composto de silano útil no modificador misto da presente invenção é preferivelmente um aminossilano, um vinil silano ou um silano que contém enxofre. Os aminossilanos preferidos são aqueles de Fórmula I definidos no pedido internacional PCT/CA98/00499, publicado em 26 de Novembro
25 de 1998 como WO98/53004, que está incorporado aqui por referência, e sais de adição ácida e sais de amônia quaternária de tais aminossilanos.

Fórmula I:



30 R₁, R₂ são selecionados entre grupos alquila ou arila lineares ou ramificados, A é um grupo alquila ou arila linear ou ramificado (grupo de ligação), R₃ é selecionado entre grupos alcóxi ou arilóxi lineares ou ramificados e R₄ e R₅ são selecionados entre grupos alquila ou arila lineares ou ra-

mificados ou grupos alcóxi ou arilóxi lineares ou ramificados.

Aminossilanos adequados de Fórmula I incluem, mas não são limitados a:

- 5 3-aminopropiltrióxissilano
 3-aminopropiltrimetóxissilano
 3-aminopropilmetildietóxissilano,
 3-aminopropildi-isopropiletoxissilano,
 N-(6-aminohexi)aminopropiltrimetóxissilano,
 4-aminobutiltrióxissilano,
 10 4-aminobutildimetilmetóxissilano,
 3-aminopropiltris(metoxietoxietóxi)silano,
 3-aminopropildi-isopropiletoxissilano,
 N-(6-amino-hexil)aminopropiltrimetóxissilano,
 4-aminobutiltrióxissilano,e
 15 (ciclo-hexilaminometil)-metildietóxissilano.

Aminossilanos alternativos adequados que têm uma funcionalidade adicional (isto é, grupos diamina, triamina ou vinila) incluem, mas não são limitados a:

- 20 N-2-(vinilbenzilamino)-etil-3-aminopropil-trimetóxissilano,
 N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetóxissilano, trimetóxissililpropil-
 pildietilenotriamina,
 N-2-(aminoetil)-3-aminopropiltris(2-etil-hexóxi)-silano,
 trióxissililpropil-dietilenotriamina,
 N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetóxissilano,
 25 N-2-(aminoetil)-3-aminopropiltris(2-etil-hexóxi)-silano.

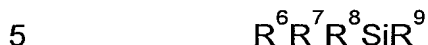
Os aminossilanos descritos acima (incluindo aqueles de Fórmula I) podem ser usados como a base livre ou na forma de seu sal de adição de ácido ou sal de amônia quaternária. Exemplos não-limitantes de sais de aminossilanos adequados de Fórmula I incluem:

- 30 cloreto de N-oleil-N-[(3-trietóxissilil)propil]amônia,
 bromidrato de N-3-aminopropilmetildietóxi-silano,
 cloridrato de (aminoetilaminometil)feniltrimetóxissilano,

- N-[(3-trimetoxissilil)propil]-N-metil,
 cloreto de N-N-dialilamônia,
 brometo de N-tetradecil-N,N-dimetil-N-[(3-trimetoxissilil)propil]
 amônia
- 5 cloridrato de 3[2-N-benzilaminoetil-aminopropil]trimetoxissilano,
 brometo de N-octadecil-N,N-dimetil-N-[(3-tri-metoxissilil) propil]
 amônia,
- cloreto de N-[(trimetoxissilil)propil]-N-tri(n-butil)amônia,
 cloreto de N-octadecil-N-[3-trietoxissilil]propil] amônia,
 10 cloridrato de N-2-(vinilbenzilamino)etil-3-aminopropil-
 trimetoxissilano,
 cloridrato de N-2-(vinilbenzilamino)etil-3-aminopropil-
 trimetoxissilano e
 cloreto de N-oleil-N-[(3-trimetoxissilil)propil]amônia.
- 15 O composto de silano pode ser um composto de silano que con-
 têm enxofre. Silanos que contêm enxofre adequados incluem aqueles descri-
 tos na patente U.S. 4.704.414, no pedido de patente publicado europeu
 0.670.347 A1 e no pedido de patente publicado alemão 4435311 A1, que
 estão todos incorporados aqui por referência.
- 20 Silanos que contêm enxofre preferidos compreendem uma por-
 ção de sulfano ou compreendem uma mistura de compostos que compreen-
 dem uma porção de sulfano. Um exemplo adequado é uma mistura de bis[3-
 (trietoxissilil)propil]-monossulfano, bis[3(trietoxissilil)propil]dissulfano, bis [3-
 (trietoxissilil)propil]trissulfano e bis[3(trietoxissilil)propil]tetrassulfano ou ho-
 25 mólogos de sulfano superior, disponíveis sob os nomes comerciais Si-69®
 (proporção de sulfano 3,5), Silquest® A-1589 (de CK Witco) ou Si-75® (de
 Evonik, anteriormente Degussa) (proporção de sulfano 2,0). Outro exemplo
 adequado é bis[2-(trietoxissilil)etil]-tetrassulfano, disponível sob o nome co-
 mercial de Silquest® RC-2. Outros compostos de silano adequados incluem
 30 aqueles com a funcionalidade mercapto ou tio fornecida em conjunto com
 grupos grandes de éter e um grupo monoetoxila para a ligação com a super-
 fície da sílica; um exemplo não limitante de tal composto é 3-(trietoxissilil)

propantíol, que está comercialmente disponível sob o nome comercial de Silane VO Si 363® (da Evonik, anteriormente Degussa).

Outros silanos que contêm enxofre adequados incluem compostos de fórmula



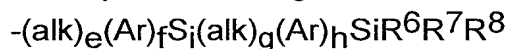
em que pelo menos um de R^6 , R^7 e R^8 , preferivelmente dois de R^6 , R^7 e R^8 e mais preferivelmente os três R^6 , R^7 e R^8 , são grupos hidroxila ou hidrolisáveis. Os grupos R^6 , R^7 e R^8 estão ligados ao átomo de silício. O grupo R^6 pode ser hidroxila ou OC_pH_{2p+1} , onde p está entre 1 a 10 e a cadeia de carbono po-

10 de ser interrompida por átomos de oxigênio, para fornecer grupos, por exemplo, de fórmula CH_3OCH_2O- , $CH_3OCH_2OCH_2O-$, $CH_3(OCH_2)_4O-$, $CH_3OCH_2CH_2O-$, $C_2H_5OCH_2O-$, $C_2H_5OCH_2OCH_2O-$, ou $C_2H_5OCH_2CH_2O-$.

Alternativamente, R^8 pode ser fenóxi. O grupo R^7 pode ser igual a R^6 . R^7 também pode ser um grupo C_{1-10} alquila, ou um grupo C_{2-10} alquenila mono- ou di-insaturado. Além disso, R^7 pode ser igual ao grupo R^9 descrito abaixo.

15 R^8 pode ser igual a R^6 , mas é preferido que R^6 , R^7 e R^8 não sejam todos hidroxilas. R^8 também pode ser C_{1-10} alquila, fenila, C_{2-10} alquenila mono- ou di-insaturada. Além disso, R^8 pode ser igual ao grupo R^9 descrito abaixo.

20 O grupo R^9 acoplado ao átomo de silício é tal que ele pode participar em uma reação de reticulação com polímeros insaturados pela contribuição para a formação de reticulações ou participando na reticulação de outra maneira. R^9 pode ter a seguinte estrutura:



25 onde R^6 , R^7 e R^8 são os mesmos previamente definidos, alk é um grupo hidrocarboneto linear divalente que tem entre 1 e 6 átomos de carbono ou um grupo hidrocarboneto ramificado que tem entre 2 e 6 átomos de carbono, Ar pode ser um grupo $-C_6H_4-$ fenileno, $-C_6H_4-C_6H_4-$ bifenileno ou $-C_6H_4-OC_6H_4-$ e e, f, g e h são 0, 1 ou 2 e i é um número inteiro entre 2 e 8 inclusive com a
30 condição de que a soma de e e f seja sempre 1 ou mais do que 1 e que a soma de g e h seja sempre 1 ou mais do que 1. Alternativamente, R^9 pode ser representado pelas estruturas $(alk)_e(Ar)_fSH$ ou $(alk)_e(Ar)_fSCN$, em que e e

f são como definidos previamente.

Preferivelmente, R^6 , R^7 e R^8 são todos grupos OCH_3 , OC_2H_5 ou OC_3H_8 e mais preferivelmente todos são grupos OCH_3 , OC_2H_5 , enxofre. Exemplos ilustrativos não limitantes desses silanos que contêm enxofre incluem os seguintes:

3-octanoiltio-1-propiltrióxissilano (Silano NXT)

bis[3-(trióxissilil)propil]dissulfano,

bis[2-(trimetóxissilil)etil]tetrassulfano,

bis[2-(trióxissilil)etil]trissulfano,

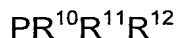
bis[3-(trimetóxissilil)propil]dissulfano,

3-mercaptopropiltrimetóxissilano,

3-mercaptopropilmetildietóxissilano e

3-mercaptoetilpropiletoximetóxissilano.

A segunda das três classes de compostos usadas como parte do sistema modificador misto da presente invenção é uma fosfina da estrutura básica:



em que R^{10} , R^{11} e R^{12} podem ser iguais ou combinações de qualquer grupo C_1 a C_{20} alquilenos, que pode ser linear ou ramificado ou possivelmente um grupo aromático ($-C_6H_5$) ou um grupo aromático substituído. Fosfinas adequadas incluem trimetilfosfina, trietilfosfina, triisopropilfosfina, tri-n-butilfosfina e trifenilfosfina. A mais preferida dessas é a trifenilfosfina.

A terceira das três classes de compostos usadas como parte do sistema modificador misto da presente invenção inclui um aditivo que compreende pelo menos um grupo hidroxila e pelo menos um grupo funcional que contém uma amina básica. Preferivelmente, esse modificador contém pelo menos um grupo de álcool primário e um grupo amina separado por pontes de metileno, que podem ser ramificadas. Tais compostos têm a fórmula geral $HO-A-NR^{13}R^{14}$, em que R^{13} e R^{14} são selecionados entre grupos alquila ou arila lineares ou ramificados e em que A é um grupo $C_1 - C_{20}$ alquilenos que pode ser linear ou ramificado, pode conter ligações éter ou pode conter uma porção álcool adicional. Preferivelmente o número de grupos

metileno entre os dois grupos funcionais deve estar na faixa de 1 a 4. Os aditivos preferidos compreendem amino-álcoois ou aminodióis. Exemplos de tais aditivos preferidos incluem monoetanolamina (MEA), N,N-dimetilaminoetanol (DMAE), dietanolamina (DEA), dibutilaminoetanol (DBAE), metildietanolamina (MDEA) e fenildietanolamina (PDEA).

As combinações preferidas dos três modificadores para uso na presente invenção incluem: modificadores de trifenilfosfina, N,N-dimetilaminoetanol e o silano Si69®; e os modificadores trifenilfosfina, fenildietanolamina e o silano Si69®.

A quantidade de carga a ser incorporada no composto de elastômero de halobutila pode variar entre limites amplos. As quantidades típicas de carga variam entre 20 partes a 250 partes, preferivelmente 30 partes a 100 partes, mais preferivelmente entre 65 a 85 partes por cem partes de elastômero. Para um composto com 75 phr de carga mineral (sílica), a quantidade de aditivo de fosfina está na faixa entre cerca de 0,1 a 8,0 phr e a quantidade de silano está na faixa entre cerca de 0,1 a 8,0 phr.

Mais especificamente, para um composto com 75 phr de carga mineral (sílica), a quantidade aditivo de fosfina (especificamente, trifenilfosfina) presente no sistema modificador misto está na faixa entre cerca de 0,1 a 6,0 phr, mais preferivelmente entre cerca de 1,0 a 4,0 phr e até mais preferivelmente entre cerca de 1,5 a 2,5 phr. A quantidade de aditivo de aminoálcool (especificamente, N,N-dimetilaminoetanol) presente no sistema modificador misto está na faixa entre cerca de 0,1 a 6 phr, mais preferivelmente entre cerca de 0,5 a 3,0 phr, até mais preferivelmente entre cerca de 0,8 a 2,5 phr e o mais preferivelmente entre cerca de 1,0 a 2,0 phr. A quantidade do composto de silano (especificamente, um silano que compreende bis[3 (trietoxissilil)propil]tetrasulfano) no modificador misto está na faixa entre cerca de 0,1 a 15,0 phr, mais preferivelmente entre cerca de 1,0 a 6,0 phr, mais preferivelmente entre cerca de 2,5 a 5,5 phr e o mais preferivelmente entre cerca de 3,0 a 4,5 phr. A quantidade de modificadores na mistura aumentará e diminuirá de acordo com a quantidade de carga mineral (por exemplo, sílica) no composto. Por exemplo, se a quantidade de sílica no composto é di-

minuída, então a quantidade dos três modificadores deve ser diminuída também. Similarmente, se há um aumento na quantidade de sílica, então a quantidade dos três modificadores deve aumentar também. Deve ser observado que pela seleção de compostos diferentes de cada uma das classes de modificadores, as quantidades finais (phr) adicionadas de cada composto podem variar dependendo das diferenças de peso molecular entre as estruturas químicas gerais.

Em uma modalidade, os compostos de borracha preparados de acordo com a presente invenção podem ter a seguinte combinação desejável de propriedades: uma tan delta a 0°C maior ou igual a 0,325; uma tan delta a 60°C menor ou igual a 0,120; uma perda de volume por abrasão (DIN) menor ou igual a 165 mm³; e um valor de tensão de ruptura maior do que 13,0 MPa. Em outra modalidade, os compostos de borracha preparados de acordo com a invenção podem ter as seguintes propriedades, isoladamente ou tomadas em qualquer combinação desejável: uma viscosidade de Mooney (ML 1+4 @ 100°C) entre 20 a 85; um Mooney Scorch (MS LR @ 125°C, t05 min) de >30; uma cura MDR (1,7 Hz, 1°arc, 160°C, 30 min, 100 dNm) entre 20 a 45 (MH) ou 2 a 9 (ML); um alongamento final entre cerca de 150% a cerca de 700%; uma dureza Shore A2 entre 40 a 90 pontos; uma abrasão DIN (t90 + 10) entre 50 a 200 mm³; e uma tan δ @ 0°C entre 0,1 a 0,70. Em outra modalidade, os compostos de borracha preparados de acordo com a invenção podem ter as seguintes propriedades, isoladamente ou tomadas em qualquer combinação desejável: uma viscosidade de Mooney (ML 1+4 @ 100°C) entre 56,9 a 90,8, preferivelmente entre 56,6 a 76,0; um Mooney Scorch (MS LR @ 125°C, t05 min) entre 12,4 a >30, preferivelmente entre 15,0 a >30; uma cura MDR (1,7 Hz, 1°arc, 160°C, 30 min, 100 dNm) entre 23,9 a 32,3 (MH) ou 3,4 a 6,4 (ML); um alongamento final entre cerca de 178% a 367%; uma dureza Shore A2 entre 53 a 59 pontos; uma abrasão DIN (t90 + 10) entre 83 a 135 mm³, preferivelmente entre 83 a 116 mm³; e uma tan δ @ 0°C entre 0,32 a 0,43.

De acordo com a presente invenção, os elastômeros, as cargas e o sistema modificador misto que contém um composto de silano, uma fos-

5 fina e um aditivo que tem pelo menos um grupo hidroxila e um grupo funcional que contém uma amina básica, são misturados adequadamente em uma temperatura na faixa entre 25 a 200°C. Normalmente, o tempo de mistura não excede uma hora. A misturação pode ser realizada em uma variedade de equipamentos de mistura conhecidos por aqueles versados na técnica, tal como um moinho misturador com dois cilindros, um misturador Brabender ou um misturador interno em miniatura, ou em misturados em escala industrial usando rotores com configuração tangencial ou entrelaçada ou em um extrusor de misturação contínua. O sistema modificador misto pode ser 10 pré-misturado ou pode ser misturado durante a combinação dos elastômeros e da carga. Um método de misturação particularmente preferido emprega três estágios. Nessa modalidade, os elastômeros e a carga mineral são misturados primeiro, seguido pelos três componentes do sistema misturador misto (tanto pré-misturados quanto misturados *in situ*), seguido por outros 15 agentes úteis na composição da borracha de butila. Alternativamente, a adição da carga e dos modificadores pode ser dividida em múltiplos ciclos de alimentação para facilitar a dispersão e a incorporação da carga e do modificador na mistura de elastômero.

EXEMPLOS

20 Teste

As Propriedades de Dureza e Tensão de Deformação foram determinadas com o uso de um durômetro tipo A-2 de acordo com os requisitos da ASTM D-2240. Os dados de tensão deformação foram gerados a 23°C de acordo com os requisitos do Método A de ASTM D-412. Foram usados corpos de prova *dumbbells* modelo C cortados de folhas maleáveis com 2 mm de 25 espessura (curadas por tc90+5 minutos a 160°C). A resistência à abrasão DIN foi determinada de acordo com o método de teste DIN 53516. Botões de amostra para a análise de abrasão DIN foram curados a 160°C para tc90+10 minutos. Os espécimes do teste dinâmico foram curados a 160°C para t90+5 30 minutos. As amostras foram testadas usando uma frequência de 10 Hz e uma tensão dinâmica de 0,1%. Mooney Scorch foi medida a 125°C com o uso de um Alpha Technologies MV 2000 de acordo com ASTM 1646 com

um rotor grande. Os tempos tec90 foram determinados de acordo com ASTM D-5289 com o uso de um Reômetro de Matriz Móvel (MDR 2000 E) usando uma frequência de oscilação de 1,7 Hz e um arco de 1° a 160°C por 30 minutos de tempo de corrida total. A cura foi obtida com o uso de uma

5 Prensa Elétrica equipada com um Controlador Programável Allan-Bradley.

Os compostos foram preparados usando práticas de misturação padrão, mas empregando uma misturação em três estágios. Os exemplos foram preparados de acordo com as formulações dadas na Tabela 1, com o uso de um misturador interno BR-82 Banbury de 1,5 L equipado com rotores

10 tangenciais. Primeiro, a temperatura foi deixada estabilizar a 40°C. Com a velocidade do rotor ajustada para 70 rpm, os ingredientes ½1A, depois 1B e depois ½1A foram introduzidos no misturador seguidos por 1C depois de 0,5 min. Depois de 1,5 minutos, os ingredientes 1D foram adicionados ao misturador. Depois de 5,5 minutos (ou 150°C) foi realizada uma varredura. O

15 composto foi retirado depois de um tempo de misturação total de 6,5 min e laminado e deixado repousar por 24 horas. Durante o segundo estágio, ao misturador interno BR-82 Banbury com uma velocidade do rotor ajustada para 70 rpm, foi adicionado ½ da batelada-mestre do estágio 1, seguido pelos ingredientes 2A e depois o restante da batelada-mestre do estágio 1.

20 Depois de misturar por 3 minutos (ou 165°C), o composto foi retirado e laminado em um laminador. Os curadores 3A foram então adicionados sobre uma bancada rolante e dispersados usando cortes de ¾ e refinados com um mínimo de 6 passagens longitudinais em um laminador de dois cilindros.

Exemplos 1 - 15

25 Os Exemplos 1 - 15 são o resultado de um desenho de resposta de superfície de Box-Behnken de experimentos (DOE) baseados nos estudos iniciais que indicam as faixas de interesse para esses três modificadores:

30	Silano, Si69®	(1,40, 2,80 e 4,20 phr)
	N,N-Dimetilaminoetanol (DMEA)	(0,45, 0,90 e 1,35 phr)
	Trifenilfosfina (PPh ₃)	(1,32, 2,65 e 3,97 phr)

Aqueles versados na técnica podem escolher modificadores alternativos dentro dessas três classes de modificadores, com a devida consi-

deração das massas molares relativas e das reatividades dos modificadores específicos escolhidos, assim como o total de carregamentos de carga mineral ativa.

5 Esses experimentos foram usados para determinar a influência desses modificadores sobre as propriedades da banda de rodagem de interesse. Com os dados gerados a partir desses exemplos, foi gerado um modelo e usado para prever os resultados dos testes físicos para o composto 16. Os resultados do modelo para as propriedades selecionadas e sua precisão serão discutidos agora.

10 A viscosidade do composto (ML a 100°C) para os exemplos 1 - 15 estava dentro da faixa de 57 a 91 UM, quanto menores os valores, melhor para o processamento e manuseio dos compostos. O modelo preditivo tem um valor de R^2 de 0,8408 e o valor predito para o exemplo 16 foi de 59,5 UM comparado com o valor real de 61,8 UM. Os parâmetros mais significativos para a viscosidade do composto são a quantidade de silano (S), aminoálcool (D) e trifetilfosfina (T) nas formulações do composto. Esse estudo indica que, a fim de alcançar uma viscosidade adequada para o processamento, todos os três modificadores são necessários.

20 O tempo de pré-vulcanização do composto (MDR ts2 a 160°C) para os exemplos 1 -15 estavam dentro da faixa de 0,99 a 3,15, quanto maiores os valores, melhor para o processamento e manuseio dos compostos. O modelo preditivo tem um valor de R^2 de 0,8226 e o valor predito para o exemplo 16 foi de 2,35 minutos comparado com o valor real de 2,28 minutos. Os parâmetros mais significativos para o tempo de pré-vulcanização do composto são a quantidade de silano (S), aminoálcool (D) e trifetilfosfina (T) nas formulações do composto. Esse estudo indica que, a fim de alcançar um tempo de pré-vulcanização adequado para o processamento, todos os três modificadores são necessários.

30 O alongamento do composto para os exemplos 1-15 estava dentro da faixa de 150 a 369%, com um valor mínimo de cerca de 300% necessário para os compostos para banda de rodagem, e os valores maiores em geral são melhores. O modelo preditivo tem um valor de R^2 de 0,8936 e o

valor predito para o exemplo 16 foi de 327% comparado com 302%. Os parâmetros mais significativos para o alongamento do composto são a quantidade de silano (S), aminoálcool (D) e trifenilfosfina (T) nas formulações do composto. Esse estudo indica que a combinação dos três modificadores pode alcançar os critérios de alongamento do composto para aplicações em banda de rodagem e todos impactam o alongamento final do composto.

A abrasão do composto (perda de volume, usando o método DIN) é um parâmetro importante para compostos para banda de rodagem baseados em butila. A perda por abrasão para os exemplos 1-15 estava dentro da faixa de 135 a 83 mm³ com a menor quantidade de borracha desgastada sendo preferida para aplicações em banda de rodagem. O modelo preditivo tem um valor de R² de 0,9326 e o valor predito para o exemplo 16 foi de 105 mm³ comparado com o valor real de 96 mm³. As variáveis mais significativas que influenciam a resistência à abrasão foram a quantidade de silano (S), aminoálcool (D) e trifenilfosfina (T) nas formulações do composto. Esse estudo indica que, a fim de maximizar a resistência à abrasão, uma combinação dos três modificadores é necessária.

A Tabela 2 mostra a resposta da tan delta de compostos de elastômero carregados de butil-SBR-BR dos Exemplos 1-16 nas temperaturas selecionadas. Os valores da tangente delta, medidos em temperaturas relativamente baixas (isto é, abaixo de 10°C) para um composto, podem ser um indicador útil para as propriedades de tração para aplicações em banda de rodagem. Em geral, a 0°C, quanto maior o valor da tangente delta, melhor a tração predita na umidade. Os valores de tan delta para os exemplos 1-15 estão dentro da faixa de 0,3265 a 0,4260, com valores maiores sendo preferidos para aplicações em banda de rodagem. O modelo preditivo tem um valor de R² de 0,9049 e o valor predito para o exemplo 16 foi de 0,3836 comparado com o valor real de 0,3818. Os parâmetros mais significativos para os valores da tangente delta próximos de 0°C são a quantidade de silano (S), aminoálcool (D) e trifenilfosfina (T) nas formulações do composto.

Tabela 2: Propriedades Físicas e Dinâmicas Seleccionadas de Compostos 1-16

	Exemplo de Compostos															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Viscosidade de Mooney do Composto :																
ML 1+4 @ 100°C	66,4	64,3	63,9	63,6	81,4	69,8	65,5	90,8	60,7	85,1	64,6	83,9	56,9	66,6	76,0	61,8
Mooney Scorch do Composto:																
MS LR @ 125°C, t05 (min)	>30	25,2	21,5	22,5	13,2	>30	24,2	21,6	28,1	14,6	24,0	10,2	19,1	>30	12,4	23,2
Características de Cura MDR:																
1,7 Hz, 1°arc, 160°C, 30 min, 100 dNm																
MH (d.Nm)	25,2	24,8	23,9	24,9	30,2	25,2	25,2	29,6	26,1	31,8	26,3	32,3	25,9	27,9	28,9	26,2
ML (d.Nm)	3,5	3,9	3,4	3,7	5,6	4,4	4,1	6,4	3,9	6,2	4,6	6,2	3,6	5,1	5,7	4,3
ts2	3,03	2,22	2,31	2,04	1,05	3,15	2,10	1,29	2,61	1,05	2,16	1,05	2,16	1,44	0,99	2,28
t90 (min)	10,9	10,4	10,1	10,1	10,4	10,9	9,9	9,4	11,7	10,5	11,5	8,9	11,3	11,5	8,8	10,9
Tensão de Deformação (Dumbbells, t90 + 5)																
Tensão @ 100 (MPa)	2,6	2,4	2,5	2,4	3,1	2,3	2,3	3,2	2,4	4,3	2,1	4,7	2,6	2,0	3,4	2,3
Tensão @ 300 (MPa)	13,8	13,9	14,0	14,2		12,0	14,4		12,9		12,7		15,0	11,3		13,7
Tensão Final (MPa)	14,6	15,0	15,3	16,0	15,3	15,6	15,6	13,9	14,7	13,2	15,3	13,0	15,0	14,9	13,9	13,8
Alongamento Final (%)	319	316	320	329	254	367	321	229	335	193	327	178	309	361	225	302
Dureza Shore A2 (pts.)	56	54	57	54	57	54	53	56	57	58	55	59	57	56	57	55

Exemplo de Compostos

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Abrasão DIN (t90 + 10)																
Perda de Volume por Abrasão (mm³)	135	121	125	130	105	129	114	101	125	90	107	95	104	116	83	96
GABO (Teste Dinâmico, t90 + 5)																
10 Hz, 1% Estático, 0,1% Tensão Dinâmica																
E' @ -20°C	53,9	47,0	53,2	50,6	57,1	48,0	47,9	58,1	57,2	61,6	53,7	64,7	56,6	65,6	57,8	51,8
tan δ @ -20°C	0,66	0,70	0,68	0,71	0,68	0,62	0,71	0,71	0,57	0,70	0,63	0,68	0,62	0,56	0,69	0,65
E' @ 0°C	15,4	13,1	14,3	12,5	13,3	16,1	12,7	12,5	20,8	13,2	16,4	13,5	17,8	21,8	13,1	15,0
tan δ @ 0°C	0,39	0,40	0,40	0,43	0,41	0,36	0,42	0,43	0,33	0,43	0,36	0,42	0,37	0,33	0,41	0,38
E' @ +60°C	5,7	5,2	5,4	4,9	5,5	5,9	5,1	5,2	7,8	5,6	6,2	5,7	6,5	8,1	5,4	5,7
tan δ @ +60°C	0,09	0,08	0,08	0,08	0,08	0,10	0,08	0,08	0,09	0,06	0,08	0,07	0,09	0,10	0,09	0,09

Os valores da tangente delta medidos em temperaturas discretamente superiores (isto é, próximas de 60°C) para um composto podem ser um indicador útil da resistência a laminação de tais compostos para aplicações em bandas de rodagem. Em geral, a 60°C, quanto menor a tangente delta, menor a resistência predita à laminação (maior economia de combustível). Os valores de tan delta para os exemplos 1-15 estavam dentro da faixa de 0,0633 a 0,1023 com o modelo preditivo tendo um valor de R^2 de 0,6164 e o valor predito para o exemplo 16 foi de 0,0856 comparado com o valor real de 0,0921.

A figura 1 ilustra as propriedades de tensão/deformação de compostos selecionados e compara o carregamento alto/médio/alto e baixo/médio/baixo vs um carregamento intermediário (+ + -).

Esses exemplos mostram claramente que todas as três classes de modificadores diferentes são necessárias para um composto para banda de rodagem baseado em butila para obter as propriedades de equilíbrio necessárias.

Exemplos 17-27 (Exemplos Comparativos):

Os Exemplos 17-27 são exemplos comparativos para mostrar que qualquer classe de modificador isolada não resulta em um composto com as propriedades desejadas fornecidas por uma mistura das três classes de modificadores. Os dados mostram que a adição dos modificadores Si69® ou DMAE ou PPh₃, quando usados sozinhos, podem aperfeiçoar as propriedades específicas do composto para banda de rodagem baseado em bromobutila, mas às custas de uma deterioração significativa de outras propriedades. Apenas quando uma combinação dos três modificadores (mistura tripla) é usada no mesmo composto há o resultado de melhor equilíbrio de propriedades.

As figuras 2a, b, c, d ilustram a tan delta, as respostas de tração e alongamento versus o carregamento de modificador de compostos de elastômero carregados de butil-SBR-BR (17-27, selecionados) e a mistura tripla. A figura 2b mostra que a tan δ a 0°C para a mistura tripla tem uma resposta melhor (valores maiores predizem propriedades de tração em piso molhado melhoradas) do que qualquer composto com qualquer um dos modificadores isolados usados sozinhos. Similarmente, a figura 2a mostra que

a $\tan \delta$ a 60°C para a mistura tripla fornece um valor desejavelmente baixo (valor de $\tan \delta$ a 60°C pequeno prediz melhor resistência a laminação para pneus). As figuras 2c e 2d também mostram que a mistura tripla fornece uma combinação desejável de alongamento com resistência alta à tração de ruptura enquanto mantém os valores de $\tan \delta$ acima mencionados. A mistura tripla fornece claramente a melhor combinação de propriedades quando comparada com qualquer um dos três modificadores usados isoladamente, com propriedades de tração e resistência à laminação equilibradas, assim como propriedades físicas desejáveis.

10 Exemplos 28-34 (Exemplos Comparativos): Si69® adicionado com as Classes de Modificadores DMAE ou PPh₃

As formulações dos compostos para os exemplos 28-34 estão listadas na Tabela 5 e as propriedades físicas correspondentes estão listadas na Tabela 6. Os exemplos mostram as formulações para as combinações de dois modificadores quando o silano é mantido constante. Esses exemplos são fornecidos para ilustrar os efeitos de um modificador típico de silano, Si69®, adicionado tanto com um aminoálcool (DMAE) quanto com uma fosfina (PPh₃) em um sistema modificador misto de dois componentes. As figuras 3a, b, c, d ilustram o efeito das combinações de dois modificadores sobre as propriedades desejadas. Quando o alongamento na ruptura desses compostos está em uma faixa aceitável, os valores preditos de resistência à laminação ($\tan \delta$ a 60°C) e a resistência à tração são inferiores às respostas de resistência à laminação e à tração obtidas com a mistura tripla. Similarmente, a tração em piso molhado predita é aceitável apenas às custas dos valores de tração e alongamento na ruptura. Esse é o caso geralmente encontrado em compostos que foram supercurados para obter uma resistência à laminação melhorada às custas de outras propriedades importantes necessárias para compostos superiores para banda de rodagem. Esses resultados mostram que nenhuma combinação de Si69® com qualquer um dos outros dois modificadores resulta em propriedades comparáveis com o sistema de três componentes inventivo.

Exemplos 35-40 (Exemplos Comparativos): DMAE adicionado com as Classes Modificadoras Si69® ou PPh₃

As formulações dos compostos para os exemplos 35-40 estão listadas na Tabela 8. Os exemplos mostram as formulações para combinações de dois modificadores quando DMAE é mantido constante. Esses exemplos são fornecidos para ilustrar os efeitos de um modificador de aminoálcool (DMAE) adicionado ou com um modificador de silano típico (Si69®) ou com uma fosfina (PPh₃) em um sistema modificador misto de dois componentes. As figuras 4a, b, c, d ilustram o efeito das combinações de modificador sobre as propriedades selecionadas. A mistura tripla fornece a melhor resistência à laminação predita enquanto fornece propriedades de tração em piso molhado, tração e alongamento na ruptura adequadas. Mais uma vez, por comparação, a mistura tripla fornece o melhor equilíbrio de propriedades para os compostos para banda de rodagem. Esses resultados mostram que nenhuma combinação de DMAE com qualquer um dos outros dois modificadores resulta em propriedades comparáveis com o sistema de três componentes inventivo.

Exemplos 41-46 (Exemplos Comparativos): PPh₃ adicionado com as Classes Modificadoras Si69®™ ou DMAE

As formulações dos compostos para os exemplos 41-46 estão listadas na Tabela 9 e as propriedades correspondentes estão listadas na Tabela 10. Os exemplos mostram as formulações para combinações de dois modificadores quando TPP é mantida constante. Esses exemplos são fornecidos para ilustrar os efeitos de um modificador de fosfina (PPh₃) adicionado ou com um modificador de silano típico (Si69®) ou com um aminoálcool (DMAE) em um sistema modificador misto de dois componentes. As figuras 5a, b, c, d ilustram o efeito das combinações de modificador sobre as propriedades selecionadas. Quando comparada com a combinação de TPP e DMAE, a mistura tripla fornece melhor tan δ, assim como melhores propriedades físicas. Na comparação da mistura tripla com a combinação de modificadores TPP e Si69®, as propriedades nas figuras 5a, b, c, d são similares, entretanto, os resultados da abrasão para a combinação dupla de modifica-

dores são inferiores e, em algumas circunstâncias, as amostras eram muito macias para testar. Os resultados mostram que nenhuma combinação de PPh₃ com qualquer um dos outros dois modificadores resulta em um equilíbrio de propriedades comparável com aquelas do sistema de três componentes inventivo.

Esses exemplos ilustram que, com um sistema modificador de um ou dois componentes das três classes de modificadores examinadas, o equilíbrio desejado das propriedades nos compostos para banda de rodagem resultante não pode ser atingido. Apenas com uma combinação de todas as três classes de modificadores pode ser alcançado um composto superior para banda de rodagem baseado em butila com a combinação de propriedades desejada.

Exemplos 47-48: Terpolímero de butila em Formulações para banda de rodagem

Terpolímeros de butila foram preparados pelos métodos descritos por Kaszas em US 6.960.632 e por Kaszas et al. em Rubber Chemistry and Technology, 2001 75, 155. Os polímeros de base foram brominados usando métodos-padrão (Br₂ em hexanos) para fornecer os terpolímeros de butila brominados. Duas classes de terpolímeros de butila brominados foram geradas com 5 e 8 % em mol de pMeSt:

Materiais	1,4 IP Residual (% em mol)	Brometo Alílico (% em mol)	pMeSt (% em mol)	Mooney (MU)
BB2030	0,4	0,8	0	32
Terp 5	0,3	0,8	5	28
Terp 8	0,3	0,8	8	30

Observe que a quantidade de brometo alílico, como medida pela análise RMN da microestrutura e o 1,4 isopreno residual são similares às classes comerciais de BB2030.

As formulações que envolvem a substituição de BB2030 por terpolímero de pMeSt butila 5 % em mol (Terp 5, exemplo 47) e por terpolímero de pMeSt butila 8 % em mol (Terp 8, exemplo 48) foram realizadas para demonstrar a influência do terpolímero baseado em butila sobre várias propriedades físicas e dinâmicas de interesse da banda de rodagem.

A viscosidade do composto (ML a 100°C) para os exemplos 47 e 48 foi de 49,3 e 50,9, que é discretamente menor do que aquela do composto 27 (55,2), quanto menores os valores, melhor o processamento e o manuseio dos compostos. O tempo de pré-vulcanização do composto (MDR t05 a 5 125°C) para os exemplos 47 e 48 foi de 15,3 e 14,1 minutos, comparado com 23,9 minutos para o composto 27, quanto maiores os valores, melhor o processamento e o manuseio dos compostos.

O alongamento dos compostos para os exemplos 47 e 48 foi de 261 e 306%, comparado com 351% para o composto 27, com um valor mínimo de cerca de 300% necessário para compostos para banda de rodagem, 10 e os valores mais altos são melhores em geral. A abrasão do composto (perda de volume, usando o método DIN) é um parâmetro importante para compostos para banda de rodagem baseados em butila. A perda por abrasão dos exemplos 47 e 48 foi de 137 e 135 mm³, comparada com 149 mm³ 15 para o composto 27, com a menor quantidade de borracha desgastada sendo preferida para aplicações em banda de rodagem.

A Tabela 12 mostra a resposta da tan delta de compostos de elastômero carregado de butil-SBR-BR dos Exemplos 47 e 48 em temperaturas selecionadas. Os valores da tangente delta medidos em temperaturas 20 relativamente baixas (isto é, abaixo de 10°C) para um composto pode ser um indicador para as propriedades de tração para aplicações em banda de rodagem. Em geral, a 0°C, quanto maior o valor da tangente delta, melhor a tração em piso molhado predita. Os valores de tan delta para os exemplos 47 e 48 foram de 0,342 e 0,400, comparados com 0,366 para o composto 27, com os valores 25 mais altos sendo preferidos para aplicações em banda de rodagem.

Esses exemplos demonstram que o sistema modificador triplo atual pode ser aplicado com sucesso a outros materiais baseados em butila (terpolímeros de butila, em particular) para obter um equilíbrio útil das propriedades relevantes para aplicações em banda de rodagem. Os compostos 30 para banda de rodagem resultantes têm, de fato, propriedades de tração preditas aperfeiçoadas enquanto mantêm outras propriedades de abrasão e processamento necessárias para aplicações em banda de rodagem.

Tabela 4: Propriedades Físicas e Dinâmicas Seleccionadas dos Compostos 17-27

	Exemplo de Compostos											
	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	
Viscosidade de Mooney do Composto :												
ML 1+4 @ 100°C	142,8	61,66	67,65	61,0	108,76	106,42	109,75	189,9	>200	172,2	55,2	
Mooney Scorch do Composto:												
MS LR @ 125°C, t05 (min)	>30	>30	>30	>30	22,3	24,5	20,7	N/A	N/A	N/A	23,9	
Características de Cura MDR:												
1,7 Hz, 1°arc, 160°C, 30 min, 100 dNm												
MH (d.Nm)	30,5	26,3	24,1	28,0	34,3	35,6	33,0	23,7	26,7	21,4	23,6	
ML (d.Nm)	9,3	3,4	4,1	3,2	8,1	8,3	8,0	6,2	7,0	5,9	3,4	
t90 (min)	18,2	11,7	11,5	13,6	15,8	17,2	14,4	6,4	7,9	4,8	10,2	
Tensão Deformação (Dumbbells, t90 + 5)												
Tensão @ 100 (MPa)	1,6	2,7	3,0	3,5	1,6	1,4	1,6	1,5	1,6	1,5	2,3	
Tensão @ 300 (MPa)	4,1	13,4	14,2	--	5,2	4,1	5,1	4,0	4,6	3,6	12,4	
Tensão Final (MPa)	11,5	14,0	16,3	12,7	12,9	12,3	12,6	11,7	12,1	11,5	15,1	
Alongamento Final (%)	699	309	332	248	646	702	652	790	707	911	351	
Dureza Shore A2 (pts.)	67,4	58,7	62,2	62,4	64,2	65	62,5	63,4	64,9	63,5	54,2	

Exemplo de Compostos												
	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	
Abração DIN (t90 + 10)												
Perda de Volume por Abração (mm³)	318	133	256	128	226	136	218	280	284	274	149	
GABO (Teste Dinâmico, t90 + 5)												
10 Hz, 1% Estático, 0,1% Tensão dinâmica												
E' @ -20°C	109,05	44,06	39,91	50,99	99,34	102	94,93	94,43	97,2	109,5	43,29	
tan δ @ -20°C	0,3465	,6196	,6295	,5957	,3449	,3186	,3253	,339	,3256	,3098	,6598	
E' @ 0°C	62,385	17,23	15,55	20,35	56,95	61,41	56,65	53,27	56,13	63,65	14,48	
tan δ @ 0°C	0,1891	,332	,337	,325	,177	,160	,163	,189	,179	,181	,366	
E' @ +60°C	32,894	7,48	6,84	8,40	29,45	32,47	29,24	22,35	26,50	26,02	5,92	
tan δ @ +60°C	0,0774	,096	,105	,094	,105	,094	,102	,133	,114	,134	,099	

Tabela 6: Propriedades Físicas e Dinâmicas Seleccionadas dos Compostos 28-35

	Exemplos de Compostos							
	28	29	30	31	32	33	34	27
Viscosidade de Mooney do Composto :								
ML 1+4 @ 100°C	142,8	68,73	66,88	67,17	56,3	56,6	76,8	55,2
Mooney Scorch do Composto:								
MS LR @ 125°C, t05 (min)	>30	18,5	26,9	15,4	>30	>30	28,4	23,9
Características de Cura MDR:								
1,7 Hz, 1°arc, 160°C, 30 min, 100 dNm								
MH (d.Nm)	30,5	27,3	25,6	27,1	23,2	22,0	28,6	23,6
ML (d.Nm)	9,3	4,7	4,4	4,9	3,9	3,6	6,3	3,4
t90 (min)	18,2	12,0	11,2	11,2	10,0	11,6	9,6	10,2
Tensão Deformação (Dumbbells, t90 + 5)								
Tensão @ 100 (MPa)	1,5	2,2	2,1	2,2	1,9	1,8	3,3	2,3
Tensão @ 300 (MPa)	3,9	11,2	10,9	11,7	11,2	9,4	--	12,4
Tensão Final (MPa)	8,6	14,5	14,9	15,4	13,4	14,7	12,6	15,1
Alongamento Final (%)	573	366	378	369	332	420	218	351
Dureza Shore A2 (pts.)	68	57,5	54,7	56,2	52	51,0	57,2	54,2

	Exemplos de Compostos									
	28	29	30	31	32	33	34	27		
Abrasão DIN (t90 + 10)										
Perda de Volume por Abrasão (mm ³)	363	128	132	126	164	186	125	149		
GABO (Teste Dinâmico, t90 + 5)										
10 Hz, 1% Estático, 0,1% Tensão dinâmica										
E' @ -20°C	109,5	52,8	42,3	48,3	40,9	39,6	50,5	43,29		
tan δ @ -20°C	0,3465	,5375	,6163	,5836	,7362	,6549	,7259	,6598		
E' @ 0°C	62,4	22,1	16,2	19,0	12,0	14,0	12,1	14,48		
tan δ @ 0°C	0,1891	,292	,334	,309	,415	,367	,416	,366		
E' @ +60°C	32,9	9,6	6,8	8,1	4,9	5,6	5,2	5,92		
tan δ @ +60°C	0,0774	0,109	0,103	0,105	0,104	0,110	0,083	,099		

Tabela 8: Propriedades Físicas e Dinâmicas Seleccionadas dos Compostos 35-40

	Exemplos de Compostos						
	35	36	37	38	39	40	27
Viscosidade de Mooney do Composto :							
ML 1+4 @ 100°C	67,29	67,32	67,74	93,02	97,52	116,84	55,2
Mooney Scorch do Composto:							
MS LR @ 125°C, t05 (min)	18,7	21,7	15,8	7,1	7,8	4,5	23,9
Características de Cura MDR:							
1,7 Hz, 1°arc, 160°C, 30 min, 100 dNm							
MH (d,Nm)	27,3	27,8	27,1	31,4	34,6	29,3	23,6
ML (d,Nm)	4,8	5,3	4,4	7,2	8,0	7,2	3,4
t90 (min)	11,6	13,0	10,5	16,3	17,4	15,8	10,2
Tensão Deformação (Dumbbells, t90 + 5)							
Tensão @ 100 (MPa)	2,5	1,8	2,5	1,6	1,6	1,4	2,3
Tensão @ 300 (MPa)	12,4	9,4	13,2	4,6	4,6	3,7	12,4
Tensão Final (MPa)	15,8	15,3	15,3	12,4	12,2	10,8	15,1
Alongamento Final (%)	365	431	337	699	689	749	351
Dureza Shore A2 (pts,)	60	56,3	57,3	63,1	63,3	63,3	54,2

	Exemplos de Compostos														
	35	36	37	38	39	40	27								
Abrasão DIN (t90 + 10)															
Perda de Volume por Abrasão (mm³)	132	142	129	270	304	360	149								
GABO (Teste Dinâmico, t90 + 5)															
10 Hz, 1% Estático, 0,1% Tensão dinâmica															
E' @ -20°C	50,27	52,25	47,09	106,9	110,3	115,4	43,29								
tan δ @ -20°C	,5672	,5142	,5860	,3472	,3242	,3216	0,6598								
E' @ 0°C	20,28	22,2	18,8	57,91	63,71	65,67	14,48								
tan δ @ 0°C	,308	,274	,316	,204	,177	,190	0,366								
E' @ +60°C	8,53	9,73	8,03	24,51	29,67	29,02	5,92								
tan δ @ +60°C	,109	,111	,101	,125	,109	,118	0,099								

Tabela 10: Propriedades Físicas e Dinâmicas Seleccionadas dos Compostos 41-46

	Exemplos de Compostos						
	41	42	43	44	45	46	27
Viscosidade de Mooney do Composto :							
ML 1+4 @ 100°C	56,33	76,45	55,59	99,93	104,89	96,87	55,2
Mooney Scorch do Composto:							
MS LR @ 125°C, t05 (min)	>30	>30	>30	6,5	7,3	6,2	23,9
Características de Cura MDR:							
1,7 Hz, 1°arc, 160°C, 30 min, 100 dNm							
MH (d,Nm)	20,6	25,6	21,9	30,9	28,3	31,8	23,6
ML (d,Nm)	3,2	5,4	3,3	7,2	6,8	7,5	3,4
t90 (min)	9,3	8,4	9,9	16,0	16,0	16,1	10,2
Tensão Deformação (Dumbbells, t90 + 5)							
Tensão @ 100 (MPa)	1,9	2,8	2,1	1,5	1,3	1,4	2,3
Tensão @ 300 (MPa)	11,9	-	12,2	4,1	3,7	3,8	12,4
Tensão Final (MPa)	14,6	15,0	14,8	11,3	11,7	12,0	15,1
Alongamento Final (%)	353	269	346	72,3	73,2	759	351
Dureza Shore A2 (pts.)	50	55	51,6	65,7	61,4	63,6	54,2

	Exemplos de Compostos						
	41	42	43	44	45	46	27
Abrasão DIN (t90 + 10)							
Perda de Volume por Abrasão (mm ³)	soft	144	soft	322	341	324	149
GABO (Teste Dinâmico, t90 + 5)							
10 Hz, 1% Estático, 0,1% Tensão dinâmica							
E' @ -20°C	40,92	52,42	43,64	106,2	106,8	111,1	43,29
tan δ @ -20°C	0,7963	0,7452	0,7796	,3344	,3217	,326	,6598
E' @ 0°C	11,788	12,087	12,908	59,11	62,25	64,03	14,48
tan δ @ 0°C	0,4782	0,4358	0,4634	,189	,181	,186	0,366
E' @ +60°C	4,4096	4,8861	4,8721	25,71	28,74	28,25	5,92
tan δ @ +60°C	0,0984	0,0887	0,0969	,117	,110	,122	0,099

Tabela 11: Formulação de Compostos 47-48.

		Exemplos de Compostos		
		27	47	48
BUNA CB25	1A	30	30	30
LANXESS BROMOBUTYL 2030	1A	35		
MB TERP5	1A		35	
MB TERP 10	1A			35
NIPOL NS 116 R (SSBR)	1A	35	35	35
TRIFENILFOSFINA	1B	2	2	2
ZEOSIL 1165 MP	1B	25	25	25
NEGRO DE FUMO, N 234 VULCAN 7H	1C	5	5	5
N,N-DIMETILETANOLAMINA	1C	1,13	1,13	1,13
SILANO SI -69	1C	3,5	3,5	3,5
ZEOSIL 1165 MP	1C	25	25	25
CALSOL 8240	1D	25	25	25
ÁCIDO ESTEÁRICO	1D	1,5	1,5	1,5
STRUKTOL JV 46F	1D	1,5	1,5	1,5
GRÂNULOS SUNOLITE 160	1D	1,25	1,25	1,25
ZEOSIL 1165 MP	1D	25	25	25
VULKANOX 4020 LG (6PPD)	2A	1,5	1,5	1,5
VULKANOX HS/LG	2A	1	1	1
SPIDER SULPHUR	3A	1,5	1,5	1,5
VULKACIT CZ/EGC	3A	1,75	1,75	1,75
VULKACIT D/C (DPG)	3A	2	2	2
ÓXIDO DE ZINCO	3A	2,5	2,5	2,5

Tabela 12: Propriedades Físicas e Dinâmicas Seleccionadas dos Compostos 47-48

	Exemplos de Compostos			
	27	47	48	
Viscosidade de Mooney do Composto :				
ML 1+4 @ 100°C	55,2	49,3	50,9	
Mooney Scorch do Composto:				
MS LR @ 125°C, t05 (min)	23,9	15,3	14,1	
Características de Cura MDR:				
1,7 Hz, 1°arc, 160°C, 30 min, 100 dNm				
MH (d,Nm)	23,6	26,8	28,7	
ML (d,Nm)	3,4	3,1	3,2	
t90 (min)	10,2	10,7	12,1	
Tensão Deformação (Dumbbells, t90 + 5)				
Tensão @ 100 (MPa)	2,3	3,0	2,9	
Tensão @ 300 (MPa)	12,4	--	15,1	
Tensão Final (MPa)	15,1	12,1	15,4	
Alongamento Final (%)	351	261	306	
Dureza Shore A2 (pts,)	54,2	62,7	60,1	
Abrasão DIN (t90 + 10)				
Perda de Volume por Abrasão (mm³)	149	137	135	
GABO (Teste Dinâmico, t90 + 5)				
10 Hz, 1% Estático, 0,1% Tensão dinâmica				
E' @ -20°C	43,29	105,09	140,36	
tan δ @ -20°C	0,6598	0,587	0,632	
E' @ 0°C	14,48	35,51	34,015	
tan δ @ 0°C	0,366	0,342	0,400	
E' @ +60°C	5,92	11,89	11,46	
tan δ @ +60°C	0,099	0,116	0,117	

REIVINDICAÇÕES

1. Composto de borracha, caracterizado pelo fato de que compreende um elastômero de halobutila, pelo menos um elastômero adicional, uma carga mineral e pelo menos um sistema modificador misto compreendendo um silano e uma fosfina.
5
2. Composto de borracha de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o elastômero de halobutila é selecionado dentre um elastômero de clorobutila ou um elastômero de bromobutila.
3. Composto de borracha de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o elastômero de halobutila compreende um copolímero halogenado de pelo menos uma iso-olefina e uma diolefina conjugada.
10
4. Composto de borracha de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que a iso-olefina compreende isobutileno, e sendo que a diolefina conjugada compreende isopreno.
15
5. Composto de borracha de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o elastômero de halobutila compreende um terpolímero halogenado de uma iso-olefina, uma diolefina conjugada, e um monômero aromático de vinila.
20
6. Composto de borracha de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que a iso-olefina compreende isobutileno, o dieno conjugado compreende isopreno, e o monômero aromático de vinila compreende p-metilestireno.
7. Composto de borracha de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o elastômero adicional compreende BR, SBR, NBR, NR, ENR ou misturas dos mesmos.
25
8. Composto de borracha de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a carga mineral compreende sílica.
9. Composto de borracha de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que a carga mineral compreende sílica altamente dispersiva.
30
10. Composto de borracha de acordo com a reivindicação 1, ca-

racterizado pelo fato de que o silano compreende um aminosilano ou um silano contendo enxofre.

11. Composto de borracha de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o silano compreende bis[3-(trietoxissilil)propil] -monossulfano, bis[3-(trietoxissilil)propil] dissulfano, bis[3-(trietoxissilil)propil] trisulfano bis[3-(trietoxissilil)propil]tetrassulfano, bis[2-(trietoxissilil)etil]-tetrassulfano, 3-(trietoxissilil)propantiol, ou uma mistura dos mesmos.

12. Composto de borracha de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a fosfina é selecionada do grupo consistindo em trimetilfosfina, trietilfosfina tri-isopropilfosfina, tri-n-butilfosfina, trifetilfosfina, e mistura das mesmas.

13. Composto de borracha de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a fosfina está presente na faixa de 0,1 a 6,0 phr, com base na massa molar da fosfina.

14. Composto de borracha, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o silano está presente na faixa de 0,1 a 15,0 phr, com base na massa molar da fosfina.

15. Composto de borracha, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a fosfina compreende trifetilfosfina e está presente na faixa de 0,1 a 6,0 phr, com base na massa molar de trifetilfosfina, e sendo que o silano compreende bis[3-(trietoxissilil)propil]tetrassulfano e está presente na faixa de 0,1 a 15,0 phr, com base na massa molar de bis [3-(trietoxissilil)propil]tetrassulfano.

16. Composto de borracha, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a $\tan \delta$ a 0°C é superior a 0,325, sendo que a $\tan \delta$ a 60°C é inferior a 0,120, sendo que a perda de volume por abrasão (DIN) é inferior a 165 mm^3 , e sendo que os valores de tensão na ruptura são superiores a 13,0 MPa.

17. Processo para preparação de um composto de borracha, caracterizado pelo fato de que compreende misturar um elastômero de halo-butila, pelo menos um elastômero adicional, uma carga mineral e pelo menos um sistema modificador misto compreendendo um silano e uma fosfina.

18. Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que os componentes do sistema modificador misto são pré-misturados.

5 19. Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que os componentes do sistema modificador são misturados com uma combinação pré-misturada do elastômero de halobutila, pelo menos um elastômero adicional e a carga mineral.

Tensão Deformação Conservadas
Cure tc90+5@160°C

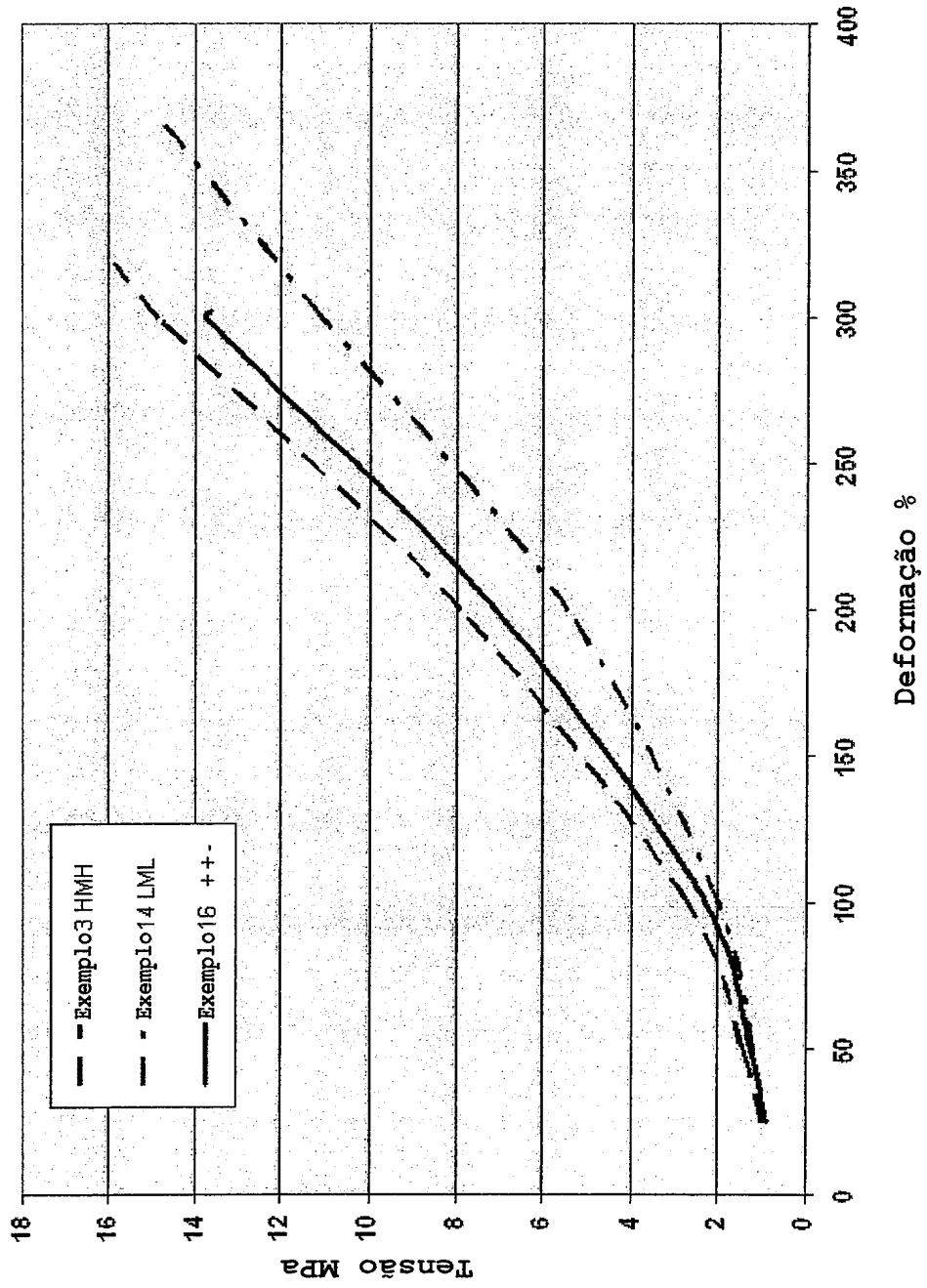


Fig .1

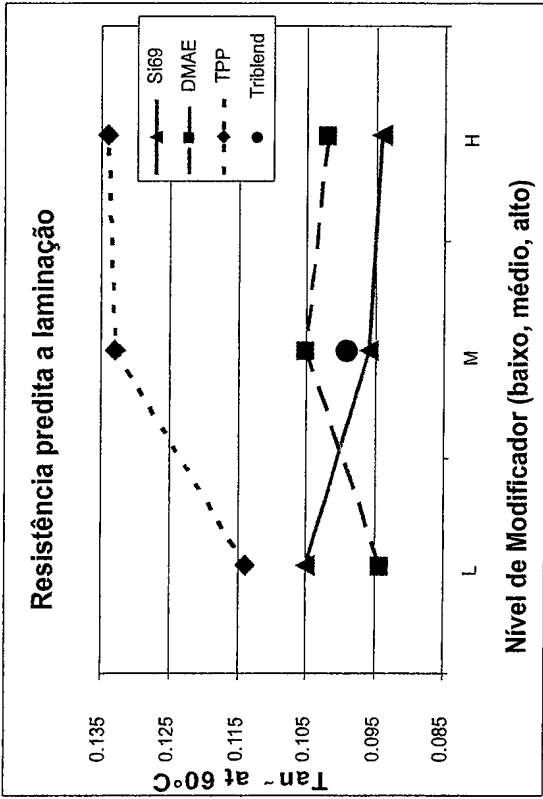


Fig 2a

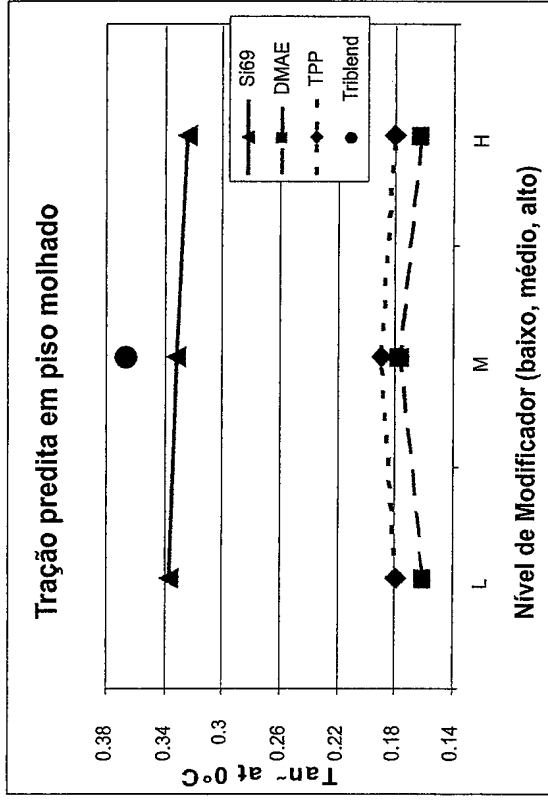


Fig 2b

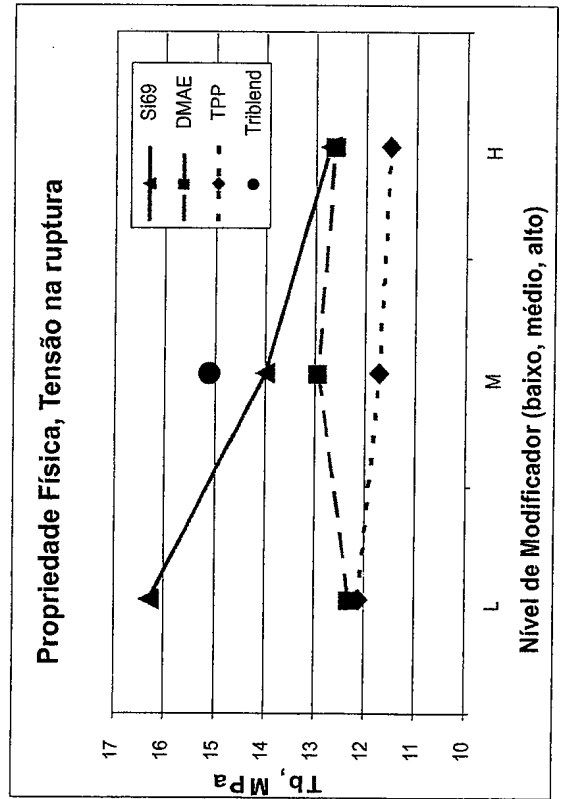


Fig 2c

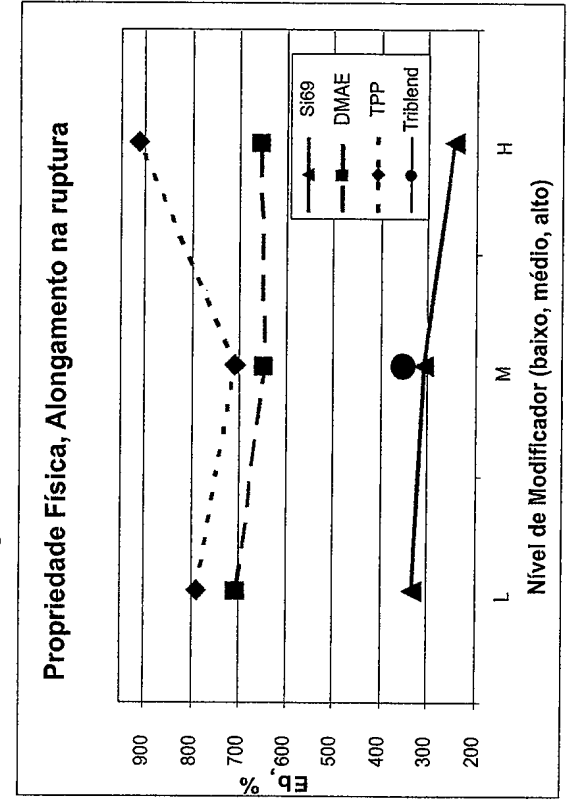


Fig 2d

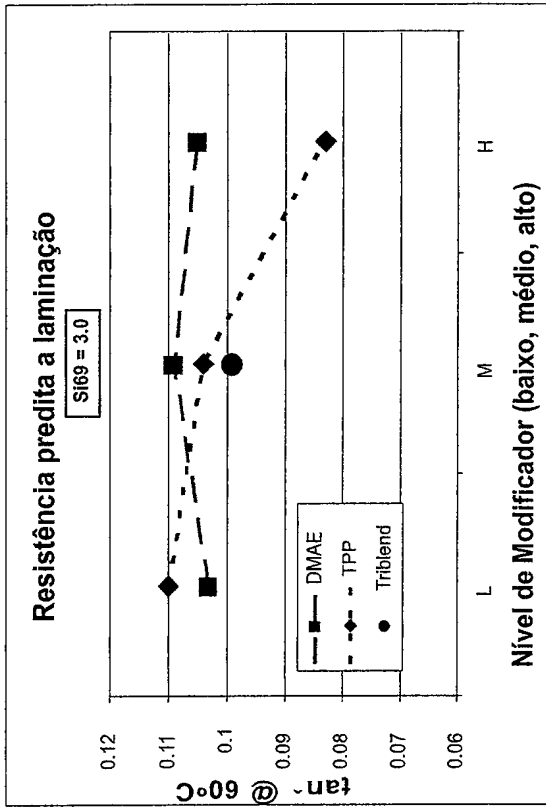


Fig 3a

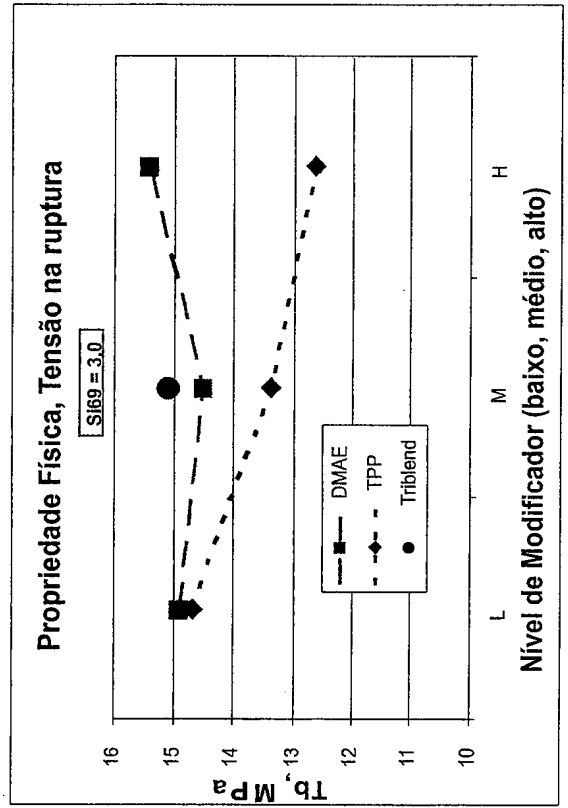


Fig 3c

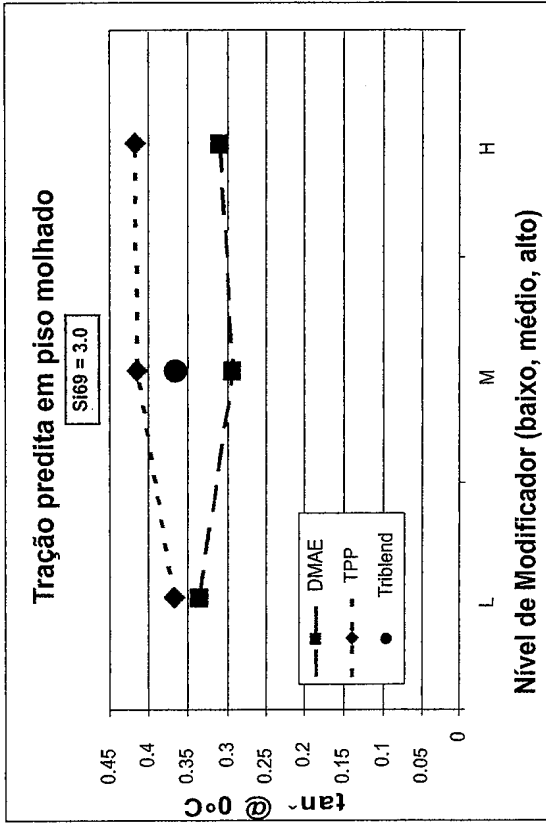


Fig 3b

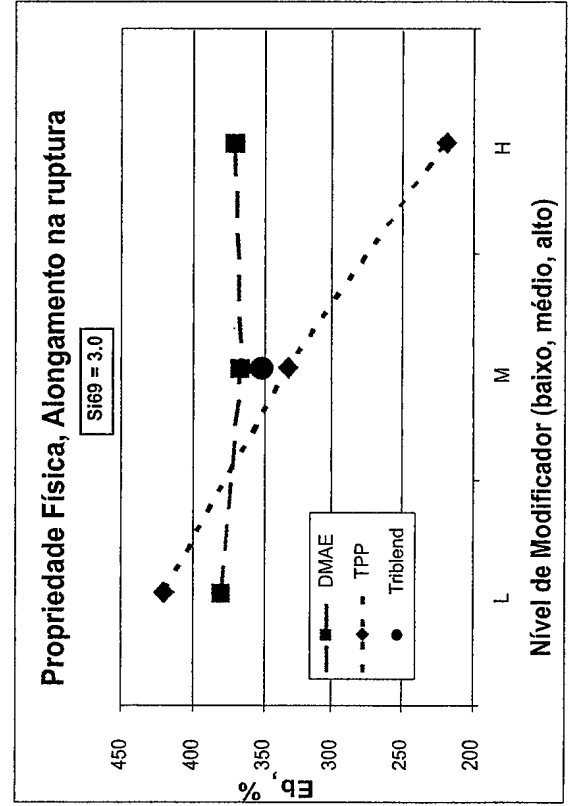


Fig 3d

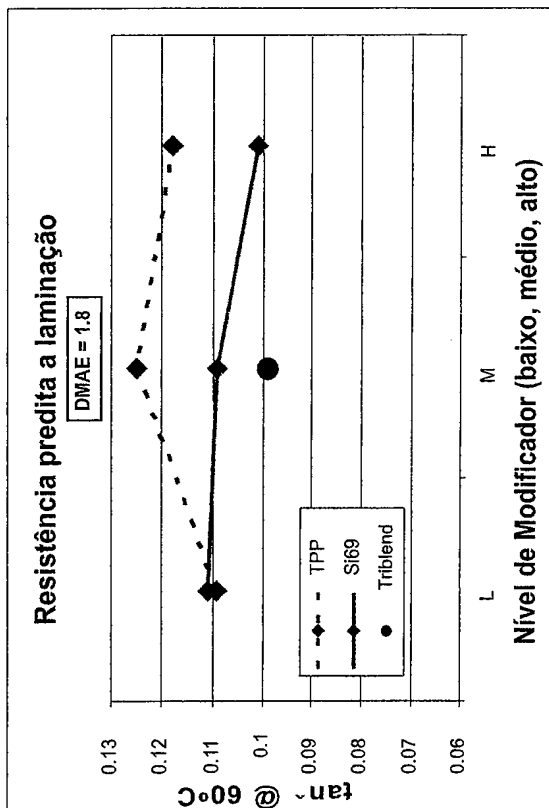


Fig 4a

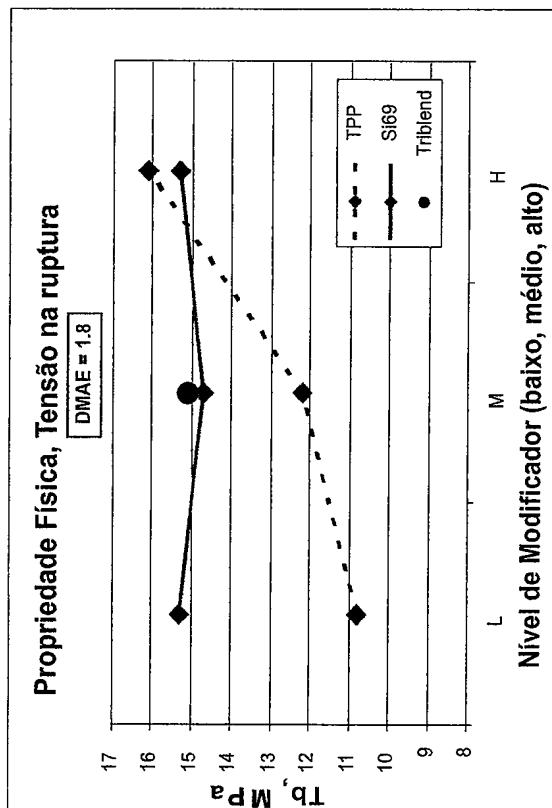


Fig 4c

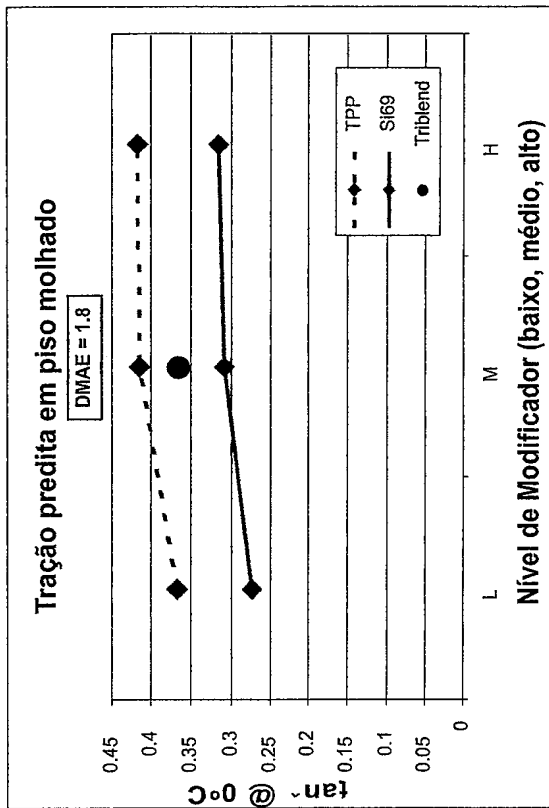


Fig 4b

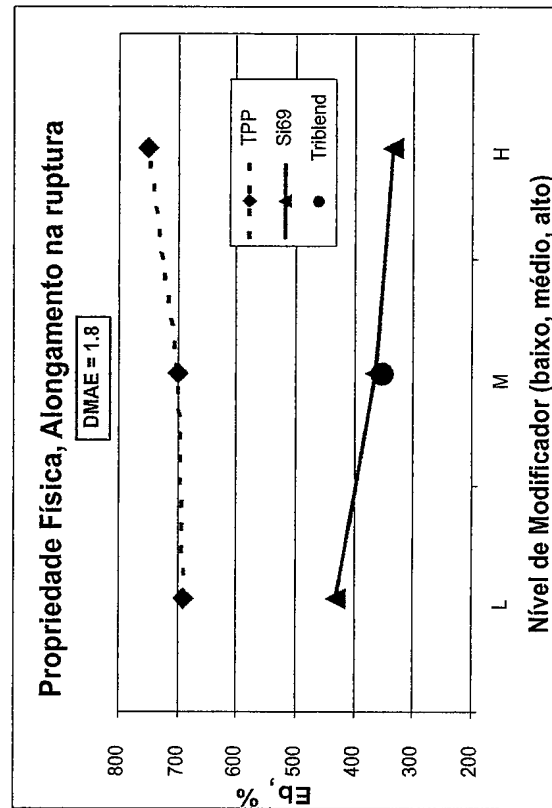


Fig 4d

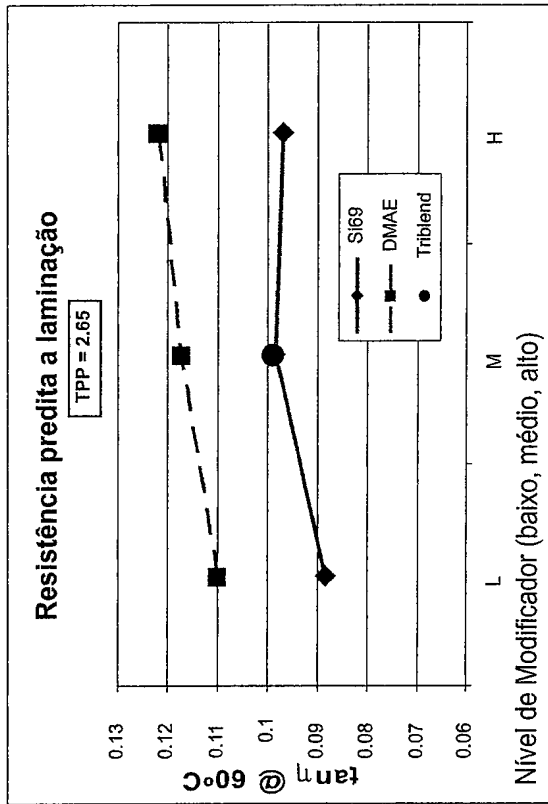


Fig .5a

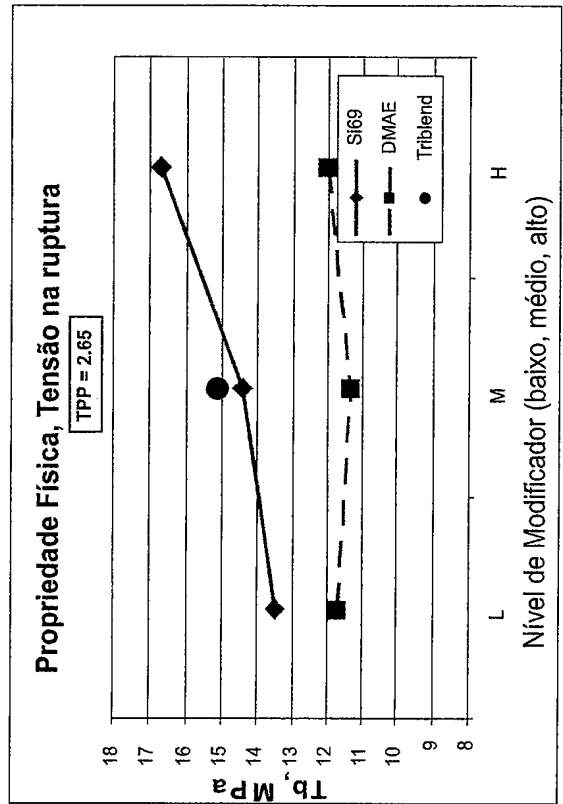


Fig 5c

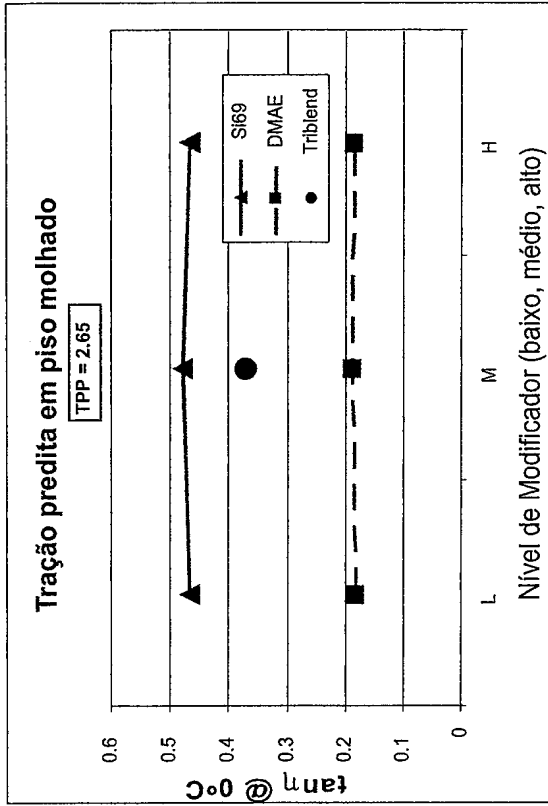


Fig 5b

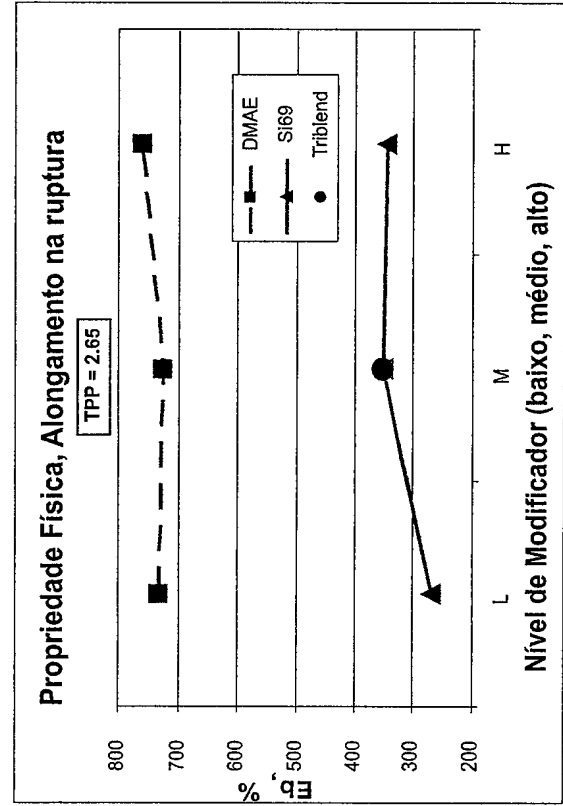


Fig 5d

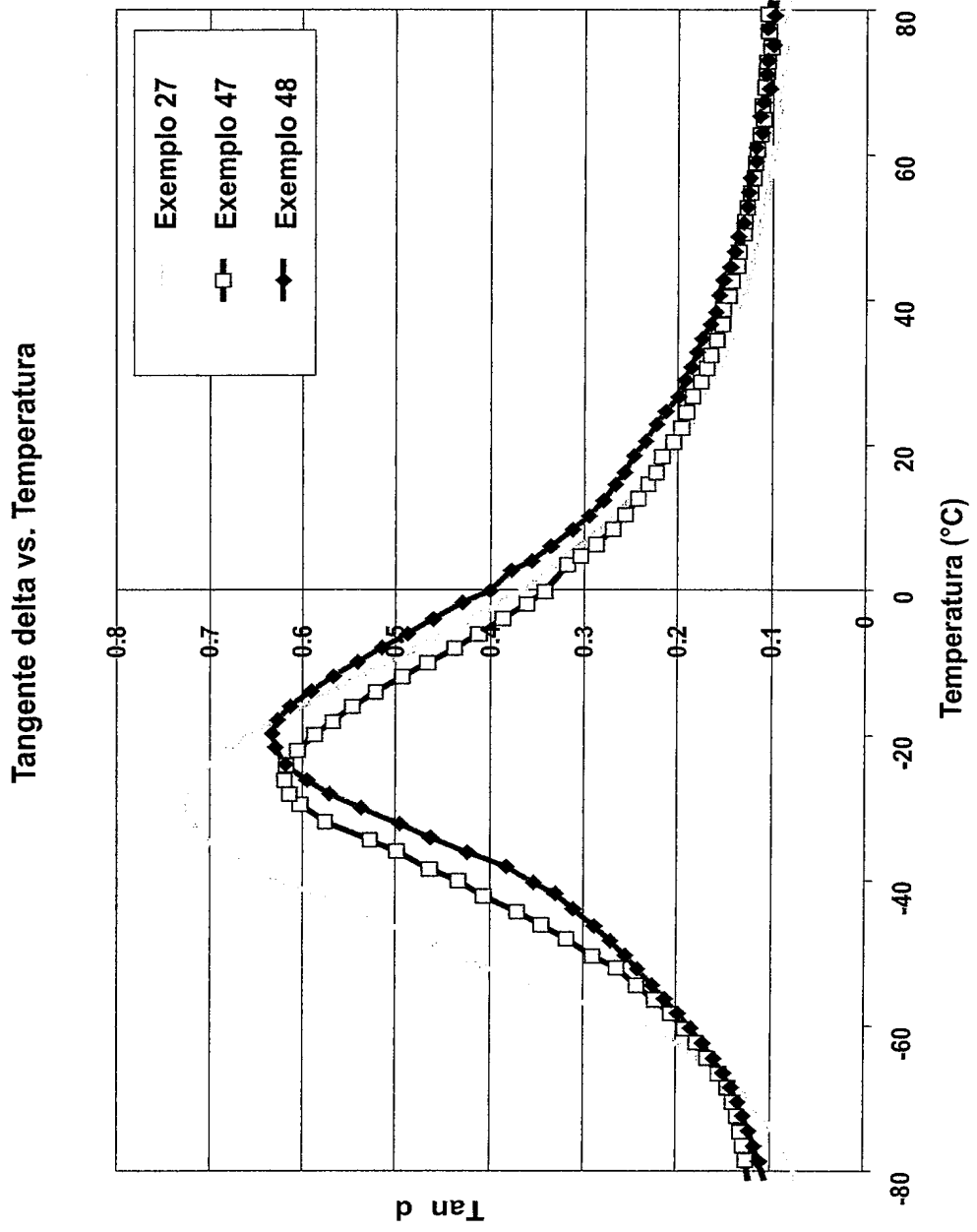


Fig .6

RESUMO

Patente de Invenção: **"COMPOSTOS DE BORRACHA DE BUTILA COMPREENDENDO UM SISTEMA MODIFICADOR DE TRÊS COMPONENTES MISTOS, E SEU PROCESSO DE PREPARAÇÃO"**.

5 A presente invenção se refere a compostos de borracha contendo um elastômero de halobutila, pelo menos um elastômero adicional, uma carga mineral e pelo menos um sistema modificador misto com três componentes compreendendo um silano, uma fosfina e um aditivo que compreende pelo menos um grupo hidroxila e um grupo funcional que compreende uma
10 amina básica.

 Também é descrito um processo para preparação dos referidos compostos.

 Os compostos são particularmente úteis em bandas de rodagem de pneus, e exibem propriedades aperfeiçoadas de processabilidade, tração,
15 resistência à laminação e desgaste.