



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

**(11) PI 0519314-1 B1**

**(22) Data do Depósito:** 30/12/2005

**(45) Data de Concessão:** 19/07/2016



---

**(54) Título:** COMPOSIÇÃO DE BORRACHA, MISTURA PADRÃO, PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE BORRACHA E DE UMA MISTURA PADRÃO, UTILIZAÇÃO DE UMA MISTURA PADRÃO, ARTIGO OU PRODUTO SEMI-ACABADO, E, PNEUMÁTICO

**(51) Int.Cl.:** C08L 21/00; C08L 25/00; B60C 1/00

**(30) Prioridade Unionista:** 31/12/2004 FR 0414126

**(73) Titular(es):** COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN. MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A.

**(72) Inventor(es):** SYLVIE GANDON-PAIN, FRANCK VARAGNIAT, ARNAUD LAPRA

“COMPOSIÇÃO DE BORRACHA, MISTURA PADRÃO, PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE BORRACHA E DE UMA MISTURA PADRÃO, UTILIZAÇÃO DE UMA MISTURA PADRÃO, ARTIGO OU PRODUTO SEMI-ACABADO, E, PNEUMÁTICO”

5                   A presente invenção se refere às composições de elastômeros diênicos utilizáveis notadamente para a fabricação de pneumáticos ou de produtos semi-acabados para pneumáticos, por exemplo de bandas de rodagem destes pneumáticos.

10                   Ela se refere igualmente às cargas de reforço susceptíveis de reforçar tais composições de borracha, mais particularmente as cargas de reforço de tipo orgânico ou polimérico, bem como a sua utilização para reforçar tais composições de borracha.

15                   De maneira a reduzir o consumo de combustível e os danos emitidos pelos veículos com motor, esforços importantes foram realizados pelos projetistas de pneumáticos a fim de obter pneumáticos que apresentam ao mesmo tempo uma baixa resistência à rodagem, uma aderência melhorada tanto sobre solo seco como sobre solo úmido ou com neve, bem como uma boa resistência ao desgaste. Uma solução eficaz para este problema foi encontrada, ao longo dos quinze últimos anos, graças ao desenvolvimento de  
20                   novas composições de borracha que comportam cargas do tipo inorgânicas, verdadeiramente de reforço, ainda conhecidas sob o nome de “*non-black fillers*”, particularmente sílicas altamente dispersáveis (HDS para “*Highly Dispesible Silica*”), que se revelaram capazes de substituir em sua função de carga de reforço os negros de fumo convencionais para pneumáticos.

25                   No entanto, estas cargas inorgânicas de reforço, em função de uma densidade ligeiramente superior para um poder de reforço equivalente, apresentam o inconveniente conhecido de aumentar o peso das composições e os artigos de borracha derivantes, em comparação com o emprego de negros de fumo, o que é antes de mais nada paradoxal de um outro objetivo mais

geral que é o de redução de peso dos pneumáticos e conseqüentemente os veículos que o comportam.

Prosseguindo as suas investigações, os requerentes descobriram que existem algumas cargas orgânicas de síntese que podem ser utilizadas nestas composições como verdadeiras cargas de reforço, ou seja  
5 capazes de substituir negros de fumo convencionais para pneumáticos da mesma maneira que as sílicas HDS.

Estas cargas orgânicas de síntese, graças a uma densidade cerca de duas vezes menor, permitem reduzir de maneira bastante  
10 significativa o peso composições e o dos artigos em borrachas que os contém, isto sem comprometer as propriedades de desgaste dos pneumáticos.

Conseqüentemente, um primeiro objeto da invenção refere-se a uma composição de borracha à base de pelo menos um elastômero diênico, uma carga polímero, um agente de acoplamento que assegura a ligação entre a  
15 carga polímero e o elastômero, caracterizada pelo fato de que a referida carga polímero comporta nanopartículas polivinilaromática (a seguir em abreviação "PVAr") de portador de uma função notada "Z" de fórmula  $\equiv \text{Si} - \text{X}$ , X que representa um grupa hidroxila ou hidrolisável.

A invenção tem igualmente por objeto uma mistura padrão à  
20 base de pelo menos um elastômero diênico e uma carga polímero que comporta nanopartículas do PVAr funcionalizado Z acima.

A invenção tem igualmente por um objeto um processo de obtenção de uma mistura padrão que comporta as seguintes etapas:

- partir de um látex do elastômero diênico e um látex da carga  
25 polímero;
  - os misturar intimamente;
  - fazer precipitar a mistura assim obtida;
  - e depois lavar e secar o precipitado assim obtido,
- este processo caracterizado pelo fato de que a referida carga

polímero comporta nanopartículas do PVAr funcionalizado Z acima.

A invenção tem igualmente por objeto a utilização de uma mistura padrão de acordo com a invenção para a fabricação de uma composição de elastômero diênico.

5 A invenção tem igualmente por objeto um processo de obtenção de uma composição de borracha na qual se incorpora pelo menos a um elastômero diênico, pelo menos uma carga polímero e um agente de acoplamento que assegura a ligação entre a referida carga e o elastômero, e pelo fato de que se mistura termomecanicamente o todo, em uma ou várias  
10 etapas, até atingir uma temperatura máxima compreendida entre 110°C e 190°C, este processo sendo caracterizado pelo fato de que a referida carga polímero comporta nanopartículas do PVAr funcionalizado Z. De maneira muito preferível, para facilitar a sua incorporação à composição da invenção, as nanopartículas de PVAr são incorporada à composição sob forma da  
15 mistura padrão da invenção.

A invenção tem igualmente por objeto a utilização de uma composição de acordo com a invenção para a fabricação de artigos acabados ou de produtos semi-acabados próprios que comportam uma composição de borracha de acordo com a invenção, estes artigos ou produtos sendo  
20 destinados notadamente a qualquer sistema de ligação ao solo dos veículos automóveis, tais como pneumáticos, apoios internos de segurança para pneumáticos, rodas, molas em borrachas, articulações elastoméricas, outros elementos de suspensão e antivibratório.

A invenção tem muito particularmente por objeto a utilização  
25 de uma composição de borracha de acordo com a invenção para a fabricação de pneumáticos ou de produtos semi-acabados para pneumáticos escolhidos notadamente no grupo constituído pelas bandas de rodagem, as sub-camadas destinadas, por exemplo, a serem colocadas sob essas bandas de rodagem, as lonas de armação de topo, os flancos, as lonas de armação de carcaça, os

talões, os protetores, as câmaras a ar, as gomas destinadas a suportar a carga em caso de rodagem em vazio dos pneumáticos.

A composição de acordo com a invenção é particularmente adaptada à fabricação de pneumáticos destinados a equipar veículos de turismo, camionetes, veículos 4x4 (com 4 rodas motrizes), SUV (*“Sport Utility Vehicles”*), duas rodas, “Peso-pesado” (ou seja, metrô, ônibus, máquinas de transporte de estrada (caminhões, tratores, reboques), veículos fora-da-estrada), aviões, máquinas de engenharia civil, agrária, ou de manutenção.

A invenção assim como as suas vantagens serão compreendidas facilmente à luz da descrição e dos exemplos de realização que seguem, bem como das figuras relativas a estes exemplos que representam:

- uma micrografia de microscopia eletrônico (MET) realizada sobre uma amostra de carga PVAr em emulsão aquosa (Fig. 1);

- uma micrografia MET realizada sobre uma amostra de composição de borracha de acordo com a invenção, reforçada por esta carga PVAr (Fig. 2);

- curvas de variação de módulo em função do alongamento para diferentes composições de borracha, de acordo ou não com a invenção (Fig. 3 a Fig. 5).

## **I. MEDIDAS E TESTES UTILIZADOS**

### **I-1. Caracterização da carga polímero PVAr**

A carga de polímero PVAr descrita a seguir consiste em “nanopartículas”, ou seja partículas cuja dimensão principal (diâmetro ou comprimento) é tipicamente inferior ao micrômetro, geralmente compreendida em um intervalo da ordem de uma dezena de nanômetros a uma centena ou algumas centenas de nanômetros.

Estes nanopartículas apresentam-se sob a forma de partículas

elementares (ou “partículas primárias”), estas partículas elementares ou nanopartículas que podem formar agregados (ou “partículas secundárias”) de pelo menos dois estes de nanopartículas, nanopartículas e/ou agregados que podem eventualmente formar à sua volta aglomerados susceptíveis se  
5 desaglomerar nestas nanopartículas e/ou agregados sob o efeito de uma força externa, por exemplo sob a ação de um trabalho mecânico.

Esta carga polímero é caracterizada ao microscópio eletrônico à transmissão (MET), como indicado a seguir.

A) Caracterização em emulsão (látex):

10 O látex de carga PVAr, precedentemente diluído na água (por exemplo a 8 g de carga por litro de água) é diluído cerca de 50 vezes no isopropanol. 40 ml da solução assim obtidos são vertidos em um béquer de forma alta (50 ml), e depois dispersados com ajuda de uma sonda ultra-sons de 600 W (sonda Vibracells, referência 72412, comercializada por Bioblock  
15 Scientific), sob uma potência de 100%, durante 8 min em modo pulsado (1s ON/1s OFF). Uma gota da solução assim obtida é então depositada sobre uma grelha de microscopia em cobre com membrana de carbono, e depois observada sob MET (“CM 200” comercializado por FEI, tensão de aceleração de 200 kV) equipado de uma câmara (câmara MegaView II comercializada  
20 por Soft Imaging System) e um sistema de análise de imagem (AnalySIS Pro A version 3.0 de Soft Imaging System).

As condições de regulação MET são otimizadas de maneira conhecida, em função da amostra e do estado de envelhecimento do filamento (tipicamente, diafragma condensador 2.50  $\mu\text{m}$  de diâmetro)- objetivo 3 (40  
25  $\mu\text{m}$  de diâmetro). A taxa de aumento do microscópio é adaptada para ter uma resolução suficiente sobre as nanopartículas. Por exemplo, um aumento de 65000 corresponde a uma resolução próxima de 0,96 nm/pixel, sobre uma imagem digital de 1248x1024 pixels; uma tal resolução permite, por exemplo, a definição de uma nanopartícula esférica de 40 nm de diâmetro com mais de

1000 pixéis. A calibragem da câmara é realizada de maneira convencional com ajuda de padrões (com pequeno aumento, rede em ouro de 2160 linhas/mm; com grande aumento, esfera de ouro de diâmetro 0,235 nm).

5 O diâmetro das nanopartículas é medido com ajuda do programa AnalySIS pro A versão 3.0 (com opção “Círculo” do menu “Medida”). Para cada imagem e para uma nanopartícula dada, o operador materializa na tela (com ajuda do mouse) três pontos situados na periferia da imagem da nanopartícula. O programa traça então automaticamente o círculo que passa por estes três pontos e armazena (Excel) os valores da área circular, do perímetro circular e do diâmetro circular da nanopartícula. Esta operação  
10 sendo possível apenas para as nanopartículas cujos contornos são bem delimitados, estão excluídos da medida as nanopartículas presentes em aglomerados. A experiência é repetida no mínimo sobre 2000 de nanopartículas representativos da amostra (provenientes de pelo menos 10  
15 imagens diferentes, tipicamente 50).

#### B) Caracterização em composição de borracha:

As amostras de carga PVAr, em composição de borracha vulcanizada, são preparadas de maneira conhecida por ultracriomicrotomia (ver por exemplo L. Sawyer and D. Grubb, *Polimer Microscopy*, p. 92,  
20 Chapman and Hall).

O aparelho utilizado aqui é ultracriomicrotomo Leica (“EMFCS”) equipado de uma lâmina diamante. A amostra é recortada sob a forma de tronco de pirâmide com base retangular, a face do tronco a partir da qual serão realizada os cortes que medem menos de 600  $\mu\text{m}$  de lado. Este  
25 tronco de pirâmide é mantido firmemente durante o corte. A amostra é resfriada a uma temperatura adaptada (próxima da temperatura de transição vítrea da amostra) para que seja suficientemente dura para permitir o corte, a temperatura da lâmina estando tipicamente próxima desta da amostra. A velocidade e a espessura de corte (tais como afixados pela aparelhagem) estão

compreendidas de preferência entre 1 e 2 mm/s e entre 20 e 30 nm, respectivamente. Com ajuda de uma gota de solução aquosa de sacarose (40 g em 40 mL de água), os cortes são recuperados no recinto do ultracriomicrotomo e depois depositados sobre uma grelha de MET, à  
5 temperatura ambiente. A sacarose é em seguida eliminada depositando-se a grelha à superfície de um cristalizador preenchido de água destilada.

Os cortes são observados sobre microscópio CM 200 (tensão 200 kV). Para otimizar o contraste, as observações são realizadas em formação de imagem filtrada em energia clássica (janela em energia  $\Delta E$  igual  
10 a cerca de 15 eV), com um sistema de formação de imagem GIF (Gatan Imaging Filter) e os programas associados (Filter Controlo e Digital Micrograph 3.4).

## I-2. Caracterização das composições de borracha

As composições de borracha são caracterizadas, antes e após  
15 cozimento, como indicado a seguir.

### A) Ensaios de tração

Estes ensaios permitem determinar as tensões de elasticidade e as propriedades à ruptura após cozimento. Salvo indicação contrária, são efetuados de acordo com a norma francesa NF T 46-002 de Setembro de  
20 1988. Mede-se em primeira elongação (i.e., sem ciclo de acomodação) os módulos secantes verdadeiros (i.e., calculados trazendo-se à seção real do corpo de prova), expressos em MPa, com 100% de alongamento (módulos notados M100), com 300% de alongamento (M300), 400% de alongamento (M400) ou até 600% de alongamento (M600).

25 Mede-se igualmente os constrangimentos (em MPa) e os alongamentos à ruptura (%). Todas essas medidas de tração são efetuadas nas condições normais de temperatura e higrometria ( $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ;  $50 \pm 5\%$  de umidade relativa).

Um tratamento dos registros de tração permite igualmente



traçar a curva de módulo em função do alongamento (ver Fig. 3 a Fig. 5 anexadas), o módulo utilizado aqui sendo o módulo secante verdadeiro medido em primeira elongação.

#### B) Reometria:

5                   As medidas são efetuadas a 150°C com reômetro com câmara oscilante, de acordo com a norma DIN 53529- parte 3 (Junho de 1983). A evolução do par reométrico em função do tempo descreve a evolução do enrijecimento da composição em consequência da reação de vulcanização. As medidas são tratadas de acordo com a norma DIN 53529- parte 2 (Março de 10   1983).  $T_i$  (em min) é o prazo de indução, ou seja o tempo necessário para início da reação de vulcanização. Mede-se igualmente a constante de velocidade de conversão  $K$  (em  $\text{min}^{-1}$ ) de ordem 1, calculada entre 30% e 80% de conversão, que permite apreciar a cinética de vulcanização (quanto mais  $K$  é elevada, mais rápida é a cinética).

#### 15   C) Propriedades dinâmicas:

                  As propriedades dinâmicas  $\Delta G^*$  e  $\tan(\delta)_{\max}$  são medidas sobre um viscoanalisador (Metravib VA4000), de acordo com a norma ASTM D 5992-96. Registra-se a resposta de uma amostra de composição vulcanizada (corpo de prova cilíndrico de 2 mm de espessura e 79  $\text{mm}^2$  de seção), 20   submetida a uma solicitação sinusoidal em cisalhamento simples alternado, com frequência de 10Hz, nas condições normais de temperatura (23°C) de acordo com a norma ASTM D 1349- 99. Efetua-se uma varredura em amplitude de deformação crista-crista de 0,1 para 50% (ciclo ida), e depois de 50% para 0,1% (ciclo volta). Os resultados explorados são o módulo 25   complexo de cisalhamento dinâmico ( $G^*$ ) e o fator de perda  $\tan \delta$ . Para o ciclo retorno, indica-se o valor máximo de  $\tan \delta$  observado ( $\tan(\delta)_{\max}$ ), assim como o afastamento do módulo complexo ( $\Delta G^*$ ) entre os valores a 0,1 e 50% de deformação (efeito Payne).

## **II. DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO**

As composições de borracha de acordo com a invenção são à base pelo menos os seguintes constituintes: um (ou seja, pelo menos um) elastômero diênico, uma (pelo menos uma) carga polímero a título de carga de reforço e um (pelo menos um) agente de acoplamento que assegura a  
5 ligação entre esta carga polímero e este elastômero diênico, a referida carga polímero que comporta nanopartículas de PVAr tais como descrito em detalhe a seguir.

Naturalmente, pela expressão “à base de”, é necessário  
10 entender uma composição que comporta a mistura e/ou o produto de reação dos diferentes constituintes básicos utilizados, alguns destes constituintes podendo reagir e/ou sendo destinados a reagir parcialmente entre si, pelo menos parcialmente, durante as diferentes fases de fabricação da composição, ou durante seu cozimento posterior. Esta definição é aplicável igualmente á  
15 mistura padrão da invenção.

Na presente descrição, salvo indicação expressa contrária, todas as percentagens (%) indicadas são de % em massa.

### **II- 1. Elastômeros diênico**

Por elastômero ou borracha (os dois termos sendo sinônimos)  
20 do tipo “diênico”, entende-se de modo geral um elastômero proveniente pelo menos em parte (i.e. um homopolímero ou um copolímero) de monômeros dienos (monômeros portadores de duas ligações duplas carbono-carbono, conjugadas ou não).

Estes elastômeros diênicos podem ser classificados em duas  
25 categorias: “essencialmente não saturados” ou “essencialmente saturados”. Entende-se por “essencialmente não saturado” por um elastômero diênico proveniente pelo menos em parte de monômeros dienos conjugados, que tem uma taxa de motivos ou unidades de origem diênica (dienos conjugados) que é superior a 15% (% moles); é assim que elastômeros diênicos tais como as

borrachas butila ou os copolímeros de dienos e alfa-olefinas tipo EPDM não entram na definição precedente e podem ser qualificados notadamente de elastômeros diênicos “essencialmente saturados” (taxas de motivos de origem diênico baixa ou muito baixa, sempre inferior a 15%). Na categoria dos elastômeros diênicos “essencialmente não saturados”, entende-se em particular por elastômero diênico “fortemente não saturado” um elastômero diênico que tem uma taxa de motivos de origem diênico (dienes conjugados) que é superior a 50%.

Estas definições sendo dadas, entende-se mais particularmente por elastômero diênico suscetível de ser utilizado nas composições de acordo com a invenção:

(a) qualquer homopolímero obtido por polimerização de um monômero dieno conjugado que tem de 4 a 12 átomos de carbono;

(b) qualquer copolímero obtido por copolimerização de um ou vários dienos conjugados entre si ou com um ou vários compostos vinila aromático que têm de 8 a 20 átomos de carbono;

(c) um copolímero ternário obtido por copolimerização de etileno, uma  $\alpha$ -olefina que tem 3 a 6 átomos de carbono com um monômero dieno não conjugado que tem de 6 a 12 átomos de carbono, como por exemplo os elastômeros obtidos a partir de etileno, de propileno com um monômero dieno não conjugado do tipo pré-citado como notadamente o hexadieno-1,4, o etilidieno norborneno, o dicitlopentadieno;

(d) um copolímero isobuteno e isopreno (borracha butila), assim como as versões halogenadas, em particular cloradas ou bromadas, deste tipo de copolímero.

Embora ela seja aplicável a qualquer tipo de elastômero diênico, o especialista do pneumático compreenderá que a presente invenção de preferência é empregada com elastômeros diênicos essencialmente não saturados, em particular do tipo (a) ou (b) acima.

A título de dienos conjugados convêm notadamente o butadieno-1,3, o 2-metil-1,3-butadieno, o 2,3-di(alquila C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-1,3-butadieno tais como por exemplo o 2,3-dimetil-1,3-butadieno, o 2,3-dietil-1,3-butadieno, o 2-metil-3-etil-1,3-butadieno, o 2-metil-3-isopropil-1,3-butadieno, um aril-1,3-butadieno, o 1,3-pentadieno, o 2,4-hexadieno. A título de compostos vinilaromático convêm por exemplo o estireno, o orto-, meta-, para-metilestireno, a mistura comercial “vinila-tolueno”, o para-tertiobutilestireno, os metoxiestirenos, cloroestirenos, o vinilmesitileno, o divinilbenzeno, o vinilnaftaleno.

Os copolímeros podem conter entre 99% e 20% em peso de unidades diênicas e entre 1% e 80% em peso de unidades vinilaromática. Os elastômeros podem ter qualquer microestrutura que é função das condições de polimerização utilizadas, notadamente da presença ou não um agente modificante e/ou randomizante e quantidades de agente modificante e/ou randomizante empregados. Os elastômeros podem ser por exemplo com blocos, estatísticos, seqüenciados, microseqüenciados, e serem preparados em dispersão (notadamente emulsão) ou em solução; eles podem ser acoplados e/ou estrelados ou ainda funcionalizados com um agente de acoplamento e/ou de configuração em estrela ou de funcionalização.

Convêm os polibutadienos e em particular esses que têm um teor em unidades -1,2 compreendido entre 4% e 80% ou esses que têm um teor em cis-1,4 superior a 80%, os poliisoprenos, os copolímeros butadieno-estireno e em particular esses que têm um teor em estireno compreendido entre 5% e 50% em peso e mais particularmente entre 20% e 40%, um teor em ligações -1,2 da parte butadiênica compreendida entre 4% e 65%, um teor em ligações trans-1,4 compreendido entre 20% e 80%, os copolímeros de butadieno-isopreno e notadamente esses que têm um teor isopreno compreendido entre 5% e 90% em peso e uma temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>, medida de acordo com ASTM D3418) de -40°C a -80°C, os copolímeros

isopreno-estireno e notadamente esses que têm um teor em estireno compreendido entre 5% e 50% em peso e uma Tg compreendida entre -25°C e -50°C. No caso dos copolímeros de butadieno-estireno-isopreno convêm notadamente esses que têm um teor em estireno compreendido entre 5% e 50% em peso e mais particularmente compreendido entre 10% e 40%, um teor isopreno compreendido entre 15% e 60% em peso e mais particularmente entre 20% e 50%, um teor de butadieno compreendido entre 5% e 50% em peso e mais particularmente compreendido entre 20% e 40%, um teor em unidades -1,2 da parte butadiênica compreendida entre 4% e 85%, um teor em unidades trans -1,4 da parte butadiênica compreendida entre 6% e 80%, um teor em unidades -1,2 mais -3,4 da parte isoprênica compreendida entre 5% e 70% e um teor em unidades trans -1,4 da parte isoprênica compreendida entre 10% e 50%, e mais geralmente qualquer copolímero butadieno-estireno-isopreno que tem uma Tg compreendida entre -20°C e -70°C.

Em resumo, o elastômero diênico da composição de acordo com a invenção é escolhido de preferência no grupo dos elastômeros diênicos fortemente não saturados constituído pelos polibutadienos (em abreviação “BR”), os poliisoprenos (IR), a borracha natural (NR), os copolímeros de butadieno, os copolímeros isopreno e as misturas desses elastômeros. Tais copolímeros são escolhidos mais preferencialmente no grupo constituído pelos copolímeros de butadieno-estireno (SBR), os copolímeros de isopreno-butadieno (BIR), os copolímeros isopreno-estireno (SIR) e os copolímeros isopreno-butadieno-estireno (SBIR).

De acordo com um modo de realização particular, o elastômero diênico é majoritariamente (quer dizer para mais de 50 pce) um SBR, que se trata de um SBR preparado em emulsão (“E-SBR”) ou de um SBR preparado em solução (“S-SBR”), ou um corte (mistura) SBR/BR, SBR/NR (ou SBR/IR), ou ainda BR/NR (ou BR/IR).

De acordo com um outro modo de realização particular, o

elastômero diênico é majoritariamente (para mais de 50 pce) um elastômero isoprênico. É o caso em particular quando as composições da invenção são destinadas a constituir, nos pneumáticos, as matrizes de borracha de algumas bandas de rodagem (por exemplo para veículos industriais), lonas de reforço de vértice (por exemplo lonas de trabalho, lonas de proteção ou lonas de reforço de arco), lonas de reforço de carcaça, de flancos, de talões, de protetores, sub-camadas, de blocos de borracha e outras gomas internas que asseguram a interface entre as zonas pré-citadas dos pneumáticos.

Por “elastômero isoprênico”, entende-se de maneira conhecida um homopolímero ou um copolímero isopreno, em outras palavras um elastômero diênico escolhido no grupo constituído pela borracha natural (NR), os poliisoprenos de síntese (IR), os diferentes copolímeros de isopreno e as misturas destes elastômeros. Dentre os copolímeros de isopreno, citar-se-á em particular os copolímeros isobuteno- isopreno (borracha butila- IIR), de isopreno-estireno (SIR), de isopreno- butadieno (BIR) ou de isopreno-butadieno-estireno (SBIR). Este elastômero isoprênico é de preferência de borracha natural ou poliisopreno cis-1,4 de síntese; dentre estes poliisoprenos de síntese, são utilizados de preferência poliisoprenos que têm uma taxa (% molar) de ligações cis-1,4 superior a 90%, mais preferencialmente ainda superior a 98%.

De acordo com um outro modo de realização particular, notadamente quando é destinada a um flanco de pneumático, a uma goma interna estanque de pneumático sem câmara (ou outro elemento impermeável ao ar), a composição de acordo com a invenção pode conter pelo menos um elastômero diênico essencialmente saturado, em particular pelo menos um copolímero EPDM ou uma borracha butila (eventualmente clorada ou bromada), que estes copolímeros sejam utilizados sozinhos ou misturados com elastômeros diênicos fortemente não saturados tais como citados precedentemente, notadamente NR ou IR, BR ou SBR.

As composições da invenção podem conter um só elastômero diênico ou uma mistura de vários elastômeros diênicos, o ou os elastômeros diênicos que podem ser utilizados em associação com qualquer tipo de elastômero sintético além do diênico, até com polímeros que não os elastômeros, por exemplo, dos polímeros termoplásticos.

## II-2. Carga polímero PVAr

A carga polimérica que reforça composições da invenção tem por característica essencial comportar nanopartículas de um polivinilaromático (PVAr) funcionalizado, portador de uma (pelo menos uma) função notada “Z” de fórmula (I):



na qual Si representa um átomo de silício e X representa um grupo hidroxila ou um grupo monovalente hidrolisável.

O especialista compreenderá facilmente à leitura desta fórmula (I) que existe pelo menos um e no máximo três grupo(s) X, hidroxila ou grupo(s) monovalente(s) hidrolisável(is), ligado(s) ao PVAr via átomo de silício tetravalente.

Por “polivinilaromático” (em abreviação “PVAr”), entende-se no presente pedido, por definição:

- qualquer homopolímero de composto vinilaromático (seja por definição qualquer monômero vinílico substituído em alfa por um grupo aromático), ou

- qualquer copolímero em que pelo menos a fração ponderal majoritária (de preferência igual ou superior a 50%, mais preferencialmente igual ou superior a 70%) comporta motivos vinilaromático, a fração minoritária (de preferência inferior a 50%, mais preferencialmente inferior a 30%) que pode ser proveniente(s) de monômero(s) de outra natureza.

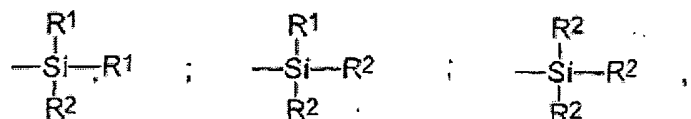
A título de composto vinilaromático convém particularmente qualquer composto estirênico (por definição qualquer monômero que comporta o radical estirila) como por exemplo estireno, 2-metilestireno, 3-

metilestireno, 4-metilestireno, alfa-metilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,4-diisopropilastireno, 4-ter-butilestireno, metoxiestireno, ter-butoxiestireno, cloroestireno, clorometilestireno. Como outros exemplos preferenciais de composto estirênico podem ser citados o etilvinilbenzeno (a seguir, em abreviação “EVB”) o divinilbenzeno (“DVB”) e os seus diferentes isômeros.

De preferência, na fórmula (I) acima, X é um halogênio, notadamente o cloro, ou X responde à fórmula OR na qual O é o oxigênio e R representa o hidrogênio ou um grupo hidrocarboneto monovalente, linear ou ramificado, comportando de preferência de 1 a 15 átomos de carbono.

Convém mais particularmente funções Z escolhidas dentre as funções ditas “hidroxissilila” ( $\equiv\text{Si-O-H}$ ) ou “alcoxissilila” ( $\equiv\text{Si-OR}'$ ), R' sendo um radical hidrocarbonado que comporta de preferência de 1 a 15 átomos de carbono, mais preferencialmente escolhido dentre os alquilas, alcoxialquilas, cicloalquilas e arilas, em particular entre as alquilas em C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, os alcoxialquilas em C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, os cicloalquilas em C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> e as arilas em C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>.

De acordo com um modo de realização particular preferido da invenção, Z responde a uma das fórmulas abaixo:



nas quais:

- os radicais R<sup>1</sup>, substituídos ou não substituídos, idênticos ou diferentes entre si, são escolhidos no grupo constituído pelos alquilas em C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, os cicloalquilas em C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> e as arilas em C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>;

- os radicais R<sup>2</sup>, substituídos ou não substituídos, idênticos ou diferentes entre si, são escolhidos no grupo constituído pela hidroxila, os alcoxilas em C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> e os cicloalcoxilas em C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>.

Mais preferencialmente, nestas relações:



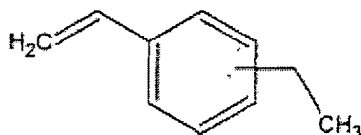
- os radicais  $R^1$  são escolhidos no grupo constituído pelos alquilas  $C_1$ - $C_4$ , ciclo-hexila e fenila, notadamente entre os alquilas em  $C_1$ - $C_4$ , mais particularmente dentre metila e etila;

5 - os radicais  $R^2$  são escolhidos no grupo constituído pela hidroxila e os alcoxilas em  $C_1$ - $C_6$ , notadamente entre a hidroxila e os alcoxilas em  $C_1$ - $C_4$ , mais particularmente entre hidroxila, metoxila e etoxila.

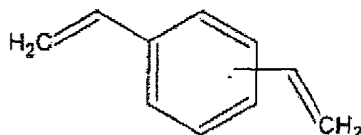
Mais preferencialmente ainda, os radicais  $R^1$  são escolhidos dentre metila e etila e os radicais  $R^2$  são escolhidos dentre hidroxila, metoxila e etoxila.

10 De preferência, o PVAr é homopolímero estirênico, notadamente um poliestireno, ou um copolímero proveniente de motivos estirênicos de acordo com uma fração ponderal majoritária (de preferência pelo menos igual a ou superior a 50%, mais preferencialmente igual ou superior a 70%), por exemplo homopolímero estireno, um copolímero  
15 estireno-DVB, ou estireno-EVB, ou EVB-DVB, ou estireno-EVB-DVB; a fração minoritária (de preferência inferior a 50%, mais preferencialmente inferior a 30%) do referido copolímero que pode comportar além disso um outro comonômero.

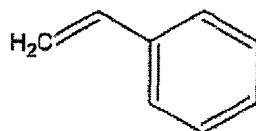
20 Para maior clareza da exposição são recordadas abaixo, e comparadas a esta do estireno, as fórmulas desenvolvidas dos compostos estirênicos EVB e DVB:



“EVB” (etilvinilbenzeno)



“DVB” (divinilbenzeno)



estireno

A funcionalização do PVAr poderia ser efetuada sobre o polímero final, por exemplo por reação sobre as suas duplas rotas residuais.

De preferência, esta funcionalização é trazida por pelo menos um comonômero de partida portador da função Z. Em outras palavras, o PVAr é um copolímero por um lado com pelo menos um primeiro comonômero vinilaromático (comonômero "A"), e por outro lado com pelo menos um segundo comonômero funcionalizado portador da função Z (comonômero "B"), a taxa molar deste segundo comonômero sendo de preferência superior a 5%, notadamente compreendido entre 5 e 30%, em particular entre 5 e 20%.

O comonômero A é de preferência um comonômero estirênico, mais preferencialmente escolhido no grupo constituído pelo estireno, o EVB, o DVB e as misturas de tais monômeros.

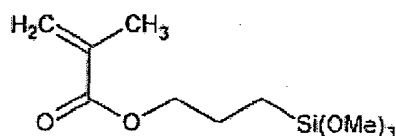
De acordo com um primeiro modo de realização preferencial, o comonômero B é escolhido no grupo constituído pelos acrilatos e metacrilatos de hidroxissilil-alquil ( $C_1-C_4$ ), acrilatos e metacrilatos de alcoxi ( $C_1-C_4$ )silil-alquil ( $C_1-C_4$ ), e as misturas de tais monômeros. Mais preferencialmente, ele é escolhido no grupo constituído pelos acrilatos e metacrilatos de hidróxi-, de metóxi-, de etóxi-silil-alquil ( $C_1-C_4$ ), e as misturas de tais monômeros, notadamente entre acrilatos e metacrilatos de hidróxi-, de metóxi-, de etóxi- sililpropila, mais particularmente dentre acrilato e metacrilato de trimetoxissililpropila.

De acordo com um segundo modo de realização preferencial, o comonômero B é escolhido no grupo constituído pelos estiril-alquil( $C_1-C_4$ )-hidroxissilanos, os estiril-alquil( $C_1-C_4$ )-alcoxi( $C_1-C_4$ )silanos e as misturas de tais monômeros. Mais preferencialmente, ele é escolhido no grupo constituído

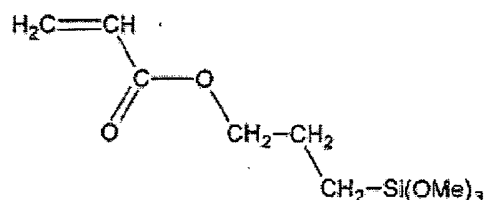
pelos estiril-alquil( $C_1$ - $C_4$ )-hidróxi-, metóxi-, etóxi-silanos e as misturas de tais monômeros, notadamente dentre os estiriletilhidroxissilanos, os estiriletilmetoxissilanos e os estiriletiletoxissilanos; utiliza-se mais particularmente o estiriletiltrimetoxissilano (ou trimetoxissililestireno).

5 Levando-se em conta as taxas molares preferenciais indicadas acima para este comonômero B portador da função Z, este último é utilizado de acordo com uma taxa ponderal que é de preferência superior a 10%, mais preferencialmente compreendida entre 10 e 30%, notadamente entre 15 e 30%.

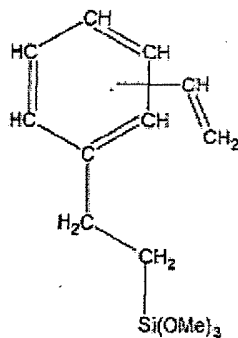
10 Os comonômeros do tipo B são bem conhecidos, notadamente esses escolhidos no grupo constituído pelo metacrilato de trimetoxissililpropila (em abreviação "MTSP"), o acrilato de trimetoxissililpropila ("ATSP") e o trimetoxissililestireno ("TSES") ou estiriletil-trimetoxissilano, de fórmulas respectivas abaixo:



"MTSP" (metacrilato de trimetoxissililpropila)



" ATSP " (acrilato de trimetoxissililpropila)



" TSES " (trimetoxissililestireno)

15

De acordo com um outro modo de realização particularmente

preferencial da invenção, o PVAr funcionalizado se apresenta além disso em um estado reticulado, ou seja sob uma forma tridimensional, de maneira efetivamente a manter a morfologia da carga à elevada temperatura.

5 Tal reticulação poderá ser trazida por qualquer meio conhecido, por exemplo com ajuda de um tratamento pós-operatório ou, de acordo com um modo de realização mais preferencial, por pelo menos um dos comonômeros de partida à condição certamente de que este último seja pelo menos bifuncional, ou seja portador de pelo menos uma segunda função suscetível de criar uma rede tridimensional de PVAr durante a polimerização.

10 Este comonômero reticulante (notado a seguir comonômero "C") é de preferência um comonômero polimerizável por reação de adição; ele pode ser vinilaromático (idêntico a ou diferente do comonômero A precedentemente descrito) ou não vinilaromático.

15 Convém mais preferencialmente como comonômero C os comonômeros portadores de dois grupos não saturados, notadamente etilênicos, polimerizáveis por via radicalar, em particular esses escolhidas no grupo constituído pelos di(met)acrilatos polióis, notadamente de dióis ou trióis (por exemplo de etileno glicol, propileno glicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, trimetilalpropano), os di(met)acrilamidas de alquilenos (por  
20 exemplo o bis-acrilamida de metileno), os compostos vinilaromáticos, de preferência estirênicos, portadores de pelo menos dois grupamentos vinílicos (por exemplo o diisopropenilbenzeno (DIB), o divinilbenzeno (DVB), o trivinilbenzeno (TVB)), e as misturas de tais comonômeros.

25 A título de comonômero reticulante poderia igualmente ser utilizado o comonômero portador da função Z pré-citada (comonômero B), à condição certamente de que este comonômero B seja pelo menos bifuncional e copolimerizável, de preferência por via radicalar, com os outros comonômeros.

A taxa ponderal de comonômero reticulante é de preferência

superior a 1%, mais preferencialmente superior a 5%, em particular compreendida entre 10 e 30% notadamente se se trata de um comonômero vinilaromático, notadamente estirênico.

5       Diversos outros monômeros, como por exemplo monômeros diênicos tais como butadieno, isopreno, piperileno, podem ser eventualmente acrescentados a título minoritário, de preferência para menos de 20% em peso total de monômeros.

10       O PVAr funcionalizado Z pode ser preparado por qualquer processo de síntese adaptado à funcionalização de um homo- ou copolímero vinilaromático.

15       De preferência, tal síntese é conduzida por polimerização radicalar de um (pelo menos um) primeiro monômero vinilaromático (comonômero A) com um (pelo menos um) segundo comonômero (comonômero B, vinilaromático ou não vinilaromático), ele próprio polimerizável por via radicalar e portador da função Z pré-citada, os dois comonômeros A e B que podem ser completados vantajosamente, como explicado acima, por um (pelo menos um) terceiro monômero (comonômero C) com função reticulante.

20       Tal síntese é em seu princípio geral bem conhecida, ela foi notadamente aplicada à polimerização radicalar em emulsão de poliestireno funcionalizado Z (alcoxissilano ou hidroxissilano) em presença de MTSP (ver por exemplo *Macromolecules* 2001, 34, 5737 e *Macromolecules* 2002, 35, 6185), ou à síntese de poliestireno reticulado (mas não funcionalizado) em presença de DVB (*polymer* 2000, 41, 481). Os polímeros descritos nestas  
25       publicações são destinados a aplicações tão variadas quanto pinturas, tintas, fluidos magnéticos, papel, biotecnologia; nenhuma menção é feita de qualquer aplicação como carga de reforço, que está mais em uma matriz de elastômero diênico para pneumático.

De preferência, para a síntese descrita acima, o comonômero A

é um monômero estirênico escolhido no grupo constituído pelo estireno, -o EVB, o DVB e as misturas destes monômeros; o comonômero B funcionalizante é escolhido de preferência no grupo constituído por MTSP, ATSP, TSES e as misturas destes monômeros; o comonômero C reticulante eventual é ele próprio um composto estirênico escolhido de preferência no grupo constituído pelo DIB, o DVB, o TVB e as misturas destes monômeros.

Podem assim ser obtidas nanopartículas de PVAr funcionalizado Z, notadamente reticulado, em emulsão na água ou seja sob a forma de látex (tipicamente, por exemplo, 100 g de polímero por litro de água). Recorda-se que por “látex” de polímero, deve ser entendido de maneira conhecida um sistema de colóide composto de uma suspensão ou uma emulsão de partículas de polímero em um meio aquoso.

Como reproduzido na Figura 1, estas nanopartículas de PVAr caracterizadas por MET de acordo com o parágrafo I-1-A precedente, se apresentam de preferência sob a forma de partículas elementares de forma sensivelmente esférica (conseqüentemente sob a forma de nanoesferas), seja no estado isolado seja em agregados eles próprios eventualmente aglomerados. O número de nanopartículas por agregado é compreendido tipicamente entre 2 e 100. O diâmetro médio destas nanoesferas, mensurável por MET como indicado no parágrafo I-1-A, está de preferência compreendido entre 10 e 100 Mn, mais preferencialmente compreendido entre 10 e 60 nm, notadamente entre 10 e 40 nm.

Na composição de borracha da invenção, a taxa de carga PVAr de preferência está compreendida entre 10 e 100 pce (recorda-se, pce = partes em peso para cem partes de elastômero). Graças à baixa densidade deste último, esta taxa está compreendida vantajosamente entre 10 e 80 pce, mais preferencialmente ainda compreendida entre 20 e 50 pce.

De preferência, a carga PVAr constitui além disso mais de 80%, mais preferencialmente mais de 90% (% em volume) da totalidade da

carga de reforço, uma fração minoritária (de preferência menos de 20%, mais preferencialmente menos de 10% em volume) desta totalidade que pode ser constituída por outra carga de reforço, por exemplo uma carga inorgânica de reforço ou o negro de fumo. A carga PVAr pode vantajosamente constituir a  
5 totalidade da carga de reforço.

Por carga inorgânica de reforço, entende-se aqui uma carga inorgânica ou mineral, independentemente da sua cor e de sua origem (natural ou de síntese), igualmente denominada carga “branca”, carga “clara” ou ainda carga “não-preta” (“*non-black filler*”) em oposição ao negro de fumo, esta  
10 carga inorgânica sendo capaz de reforçar a ela somente, sem outro meio que não um agente de acoplamento intermédio, uma composição de borracha destinada aa fabricação de pneumáticos, em outras palavras capaz de substituir, em sua função de reforço, uma carga convencional de negro de fumo de grau pneumático.

15 Como cargas inorgânicas de reforço susceptíveis de serem utilizadas em complemento da carga PVAr, convêm notadamente cargas minerais do tipo silicoso, em particular a sílica ( $\text{SiO}_2$ ), ou do tipo aluminosa, em particular da alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). A sílica utilizada pode ser qualquer sílica de reforço conhecida do especialista, notadamente qualquer sílica precipitada  
20 ou pirogenada apresentando uma superfície BET bem como uma superfície específica CTAB todas duas inferiores a  $450 \text{ m}^2/\text{g}$ , de preferência de 30 a  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ . A título de sílicas precipitadas altamente dispersíveis (sílicas HDS), citar-se-á por exemplo as sílicas Ultrasil 7000 e Ultrasil 7005 da empresa Degussa, as sílicas Zeosil 1165MP, 1135MP e 11 15MP da empresa Rhodia, a  
25 sílica Hi-Sil EZ150G da empresa PPG, as sílicas Zeopol 8715, 8745 e 8755 da Empresa Huber, as sílicas tais como foram descritas no pedido WO 03/016387. Como exemplos de aluminas de reforço, podem-se citar as aluminas “Baikalox” “A125” ou “CR125” da empresa Baïkowski, “APA-100RDX” de Condea, “Aluminoxid C” de Degussa ou “AKP-GO 15” de

Sumitomo Chemicals.

À carga PVAr pode ser associada igualmente um negro de fumo, por exemplo um negro do tipo HAF, ISAF, SAF, convencionalmente utilizado nos pneumáticos (por exemplo negros altamente de reforços NL 15, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, ou ainda, de acordo com as  
5 aplicações visadas, os negros de séries mais elevadas, por exemplo N660, N683, N772).

A quantidade de negro de fumo presente na carga de reforço total pode variar em amplos limites, ela é de preferência inferior à esta da  
10 carga PVAr. Vantajosamente, pode-se utilizar o negro de fumo em pequena ou muito pequena proporção, a uma taxa preferencial inferior a 10 pce, mais preferencialmente inferior a 6 pce, por exemplo entre 0 e 3 pce. Nos intervalos indicados, beneficia-se notadamente propriedades corantes (agente de pigmentação negra) e anti-UV dos negros de fumo, sem prejudicar além  
15 disso os desempenhos típicos trazidos pela carga polímero PVAr.

De maneira preferencial, a taxa de carga de reforço total nas composições da invenção é compreendida em um domínio que vai de 20 a 400 pce, mais preferencialmente de 30 a 200 pce.

### II-3. Mistura padrão de carga PVAr

De acordo com o melhor modo conhecido de realização da invenção, as nanopartículas de PVAr precedentemente descritas são incorporadas à composição de borracha da invenção pelo intermédio de uma mistura padrão, ou seja que estas partículas são previamente misturadas com pelo menos um elastômero diênico, para facilitar sua incorporação posterior à  
20 composição de borracha final.

Por “mistura padrão” (ou “mistura-principal”) deve ser entendido de maneira conhecida a mistura de pelo menos um elastômero (mais geralmente, de um polímero) e uma carga de reforço, mistura precursora da composição de elastômero (ou polímero) final, pronto para o



emprego.

Este mistura padrão, comportando pelo menos a carga PVAr funcionalizada tal como descrito precedentemente e um elastômero diênico (ou mistura de elastômeros diênicos) constitui outro objeto da presente  
5 invenção.

Este mistura padrão é suscetível de ser preparado por um processo ele próprio objeto da invenção, comportando as seguintes etapas:

- partir de um látex de elastômero diênico e um látex de PVAr funcionalizado;

- 10
- os misturar intimamente;
  - fazer precipitar a mistura assim obtida;
  - e depois lavar e secar o precipitado assim obtido.

O látex de elastômero diênico pode consistir em um elastômero já disponível em emulsão (por exemplo um SBR emulsão), ou em  
15 um elastômero diênico inicialmente em solução (por exemplo um SBR solução) que é emulsificado em uma mistura de solvente orgânico e de água, geralmente através de um agente tensoativo (o solvente orgânico que desaparece no momento da coagulação ou precipitação).

A operação de misturação íntima de dois látex é conduzida de  
20 maneira a dispersar efetivamente a carga polímero no elastômero diênico, homogeneizar o conjunto para formar uma mistura de látex de concentração em material sólido de preferência compreendido entre 20 e 500 g/l, mais preferencialmente entre 50 e 350 g/l. De preferência, os dois látex de partida são diluídos à água antes de misturação (por exemplo 1 volume de água para  
25 1 volume de látex).

A precipitação da mistura dos dois látex pode ser realizada por qualquer processo conhecido do especialista, por exemplo por uma ação mecânica ou de preferência pela ação de um agente coagulante.

O agente coagulante é qualquer composto líquido, miscível à

água mas não solvente (ou mal solvente) do elastômero, por exemplo uma solução aquosa salina, de preferência um álcool ou uma mistura de solventes que comportam pelo menos um álcool (por exemplo álcool e água, álcool e tolueno). Mais preferencialmente, o agente coagulante é um álcool sozinho  
5 como metanol ou isopropanol.

A coagulação é conduzida de preferência sob agitação, à temperatura ambiente, em um grande volume de coagulante; tipicamente, utiliza-se sensivelmente o mesmo volume de álcool que o volume total dos dois látex diluídos. Durante esta etapa, prefere-se verter a mistura de dois  
10 látex sobre o coagulante, e não o inverso.

Após lavagem e secagem é obtida a mistura padrão que se apresenta sob a forma de “farelo” de borracha (*“rubber crumbs”*), comportando pelo menos o elastômero diênico escolhido (por exemplo NR ou SBR) e as nanopartículas de PVAr mergulhadas na matriz de elastômero.

Podem ser incorporados eventualmente ao mistura padrão diversos aditivos, que sejam destinados ao mistura padrão propriamente dito (por exemplo um agente de estabilização, o negro de fumo a título de agente corante e anti-UV, um plastificante, um antioxidante, etc.) ou à composição de borracha final (por exemplo um agente de acoplamento) à qual é destinado  
15 a mistura padrão.  
20

O elastômero do mistura padrão pode ser qualquer elastômero diênico, idêntico ou não a este (ou estes) da matriz de borracha da invenção. Pode ser vantajoso utilizar o mesmo elastômero diênico e ajustar a taxa de PVAr no mistura padrão à taxa visada final para a composição, de maneira a  
25 não ter de acrescentar elastômero diênico posteriormente, durante a fabricação da composição da invenção.

#### II-4. Agente de acoplamento

Da mesma maneira que a carga inorgânica de reforço como sílica, a carga PVAr funcionalizado Z necessita de utilizar um agente de

acoplamento (ainda denominado agente de ligação) para estabelecer uma conexão suficiente entre a superfície de suas partículas e o elastômero diênico, e assegurar plenamente sua função de carga de reforço nas composições da invenção.

5                   Recorda-se que um agente de acoplamento, pelo menos bifuncional, tem notadamente como fórmula geral simplificada “Y-T-U”, na qual:

- Y representa um grupo funcional (função “Y”) que é capaz de se ligar física e/ou quimicamente à carga;

10                   - U representa um grupo funcional (função “U”) capaz de se ligar física e/ou quimicamente ao elastômero diênico, por exemplo pelo intermédio de um átomo de enxofre;

- T representa um grupo divalente que permite ligar Y e U.

Os agentes de acoplamento não devem em particular ser  
15 confundidos com simples agentes de recobrimento que de maneira conhecida podem comportar a função Y ativa em face da carga mas são desprovidos da função U ativa em face do elastômero.

Agentes de acoplamento (sílica/elastômero diênico), de eficácia variável, foram descritos em um elevado número de documentos e bem conhecidos do especialista. Pode-se utilizar qualquer agente de  
20 acoplamento suscetível de assegurar eficazmente, nas composições de borracha diênica utilizáveis para a fabricação de pneumáticos, a ligação entre uma carga inorgânica de reforço como sílica e um elastômero diênico, em particular os organossilanos ou os poliorganossiloxanos polifuncionais  
25 portadores das funções U e Y.

Utiliza-se notadamente silanos polissulfurados, ditos “simétricos” ou “assimétricos” de acordo com sua estrutura particular, como descritos por exemplo nos pedidos WO03/002648 e WO03/002649.

Convêm em particular para a o emprego da invenção, sem que

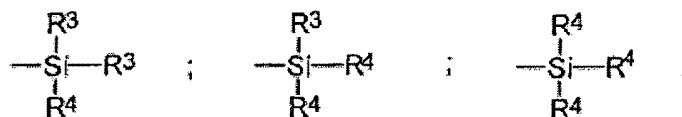
a definição abaixo seja limitativa, silanos polissulfurados ditos “simétricos” que respondem à fórmula geral (II) seguinte:

(II) Q- A- S<sub>n</sub>- A- Q, na qual:

- n é um inteiro de 2 a 8 (de preferência de 2 a 5);

5        - A é um radical hidrocarbonado divalente (de preferência dos grupamentos alquilenos em C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ou grupamentos arileno em C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, mais particularmente alquilenos em C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, notadamente em C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, em particular o propileno);

- Q responde a uma das fórmulas abaixo:



10        nas quais:

- os radicais R<sup>3</sup>, substituídos ou não substituídos, idênticos ou diferentes entre si, representam um grupo alquila em C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalquila em C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub> ou arila em C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> (de preferência dos grupos alquila em C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, ciclohexila ou fenila, notadamente dos grupos alquila em C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, mais particularmente a metila e/ou a etila);

15        - os radicais R<sup>4</sup>, substituídos ou não substituídos, idênticos ou diferentes entre si, representam um grupo hidroxila, alcoxila em C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ou cicloalcoxila em C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub> (de preferência um grupo escolhido dentre hidroxila, alcoxilas em C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> e cicloalcoxilas em C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, mais preferencialmente ainda um grupo escolhido dentre hidroxila e alcoxilas em C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, em particular dentre hidroxila, metoxila e etoxila).

20        No caso de uma mistura de silanos polissulfurados que respondem à fórmula (II) acima, notadamente misturas usuais disponíveis comercialmente, o valor médio dos “n” é um número fracionário de preferência compreendido entre 2 e 5, mais preferencialmente próximo de 4. Mas a invenção pode também vantajosamente ser empregado por exemplo com silanos dissulfurados (n = 2).

A título de exemplos silanos polissulfurados, citar-se-á mais particularmente o polissulfeto (notadamente dissulfetos, trissulfetos ou tetrassulfetos) de bis-(alcoxil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>silil-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)), como por exemplo os polissulfetos de bis(3-trimetoxissililpropila) ou de bis(3-trietoxissililpropila). Dentre estes compostos, utiliza-se em particular o tetrassulfeto de bis(3-trietoxissililpropila), em abreviação TESPT, de fórmula  $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$  ou o dissulfeto de bis-(trietoxissililpropila), em resumo TESP, de fórmula  $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$ .

Citar-se-á igualmente como exemplos de agentes de acoplamento vantajosos os polissulfetos (notadamente dissulfetos, trissulfetos ou tetrassulfetos) de bis-(monoalcoxil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-dialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>sililpropila), mais particularmente tetrassulfeto ou bissulfeto de bis-monoetóxi-dimetilsililpropila tal como foi descrito no pedido WO 02/083782.

A título de exemplos de agentes de acoplamento além dos polissulfurados pré-citados, citar-se-á notadamente poliorganossiloxanos bifuncionais ou ainda polissulfetos de hidroxissilano ( $R^4 = O-H$  na fórmula II acima) tal como foi descrito nos pedidos WO 02/30939 e WO 02/31041.

Nas composições de acordo com a invenção, a taxa de agente de acoplamento é vantajosamente inferior a 10 pce, entendendo-se que é em geral desejável utilizar o menos possível. Sua taxa é de preferência inferior a 7 pce, mais preferencialmente inferior a 5 pce, em particular compreendida entre 0,5 e 4 pce.

O agente de acoplamento poderia ser previamente enxertado (via a função "U") sobre o elastômero diênico da composição da invenção, o elastômero assim funcionalizado ou "pré-acoplado" que comporta então a função "Y" livre para a carga polímero. O agente de acoplamento poderia previamente do mesmo modo ser enxertado (via a função "Y") sobre a carga PVA via sua função Z, a carga assim "pré-acoplada" que pode em seguida ser ligada ao elastômero diênico através da função livre "U". Prefere-se no

entanto, notadamente por razões de melhor empregado das composições ao estado cru, utilizar o agente de acoplamento seja enxertado sobre a carga polímero, seja ao estado livre (ou seja não enxertado).

#### II-5. Aditivos diversos

5                   As composições de borracha de acordo com a invenção comportam igualmente a totalidade ou parte dos aditivos usuais habitualmente utilizados nas composições de elastômeros destinadas aa fabricação de pneumáticos, como por exemplo plastificantes ou óleos de extensão, que estes  
10                   proteção como ceras anti-ozônio, anti-ozonizantes químicos, agentes antioxidantes, agentes anti-fadiga, resinas de reforço ou plastificantes, receptores (por exemplo resina fenólica novolaca) ou doadores de metileno (por exemplo HMT ou H3M), um sistema de reticulação à base seja de enxofre, seja de doadores de enxofre e/ou de peróxido e/ou de bismaleimidas,  
15                   aceleradores de vulcanização, ativadores de vulcanização.

                  De preferência, estas composições comportam, a título de agente plastificante preferencial não aromático ou muito fracamente aromático, pelo menos um composto escolhido no grupo constituído pelos óleos naftênicos, parafínicos, óleos MES, óleos TDAE, os ésteres (em  
20                   particular trioleatos) de glicerol, as resinas plastificantes hidrocarbonadas que apresentam uma alta Tg de preferência superior à 30°C, e as misturas de tais compostos. A taxa global de tal agente plastificante preferencial de preferência é compreendida entre 10 e 50 pce, mais preferencialmente entre 20 e 40 pce.

25                   Entre estas resinas plastificantes hidrocarbonadas (recorda-se que a denominação “resina” é reservada por definição a um composto sólido), citar-se-á notadamente as resinas de homo- ou copolímeros de alfapineno, de betapineno, de dipenteno ou polilimoneno, corte C5, por exemplo de copolímero corte C5/estireno, utilizáveis sozinhos ou em combinação com

óleos plastificantes como óleos MES ou TDAE.

À carga de reforço precedentemente descrita (i.e., carga polímero PVAr mais negro de fumo e/ou carga inorgânica como sílica HDS, dependendo do caso disso) podem ser igualmente acrescentadas, de acordo com a aplicação visada, cargas inertes (não de reforço) como partículas de argila, bentonita, talco, giz, caulim, utilizáveis por exemplo nos flancos ou bandas de rodagem de pneumático coloridas.

Estas composições podem igualmente conter, em complemento agentes de acoplamento, ativadores de acoplamento, agentes de recobrimento (que comportam por exemplo somente a função Y) da carga inorgânica de reforço ou mais geralmente os agentes de ajuda ao empregado susceptíveis de maneira conhecida, graças à uma melhoria da dispersão da carga inorgânica na matriz de borracha e a uma redução da viscosidade das composições, de melhorar sua faculdade de empregado ao estado cru, estes agentes por exemplo silanos hidrolisáveis tais como alquilalcoxissilanos (notadamente alquiltriatoxissilanos), polióis, poliéteres (por exemplo polietilenoglicóis), hidroxilados ou hidrolisáveis, por exemplo  $\alpha,\omega$ -di-hidróxi-poliorganossiloxanos (notadamente  $\alpha,\omega$ -di-hidróxi-polidimetilsiloxanos).

#### II-6. Preparação das composições de borracha

As composições da invenção são fabricadas em misturadores adequados, utilizando por exemplo duas fases de preparação sucessivas de acordo com um procedimento geral bem conhecido do especialista: uma primeira fase de trabalho ou malaxação termomecânica (às vezes qualificada de fase “não-produtiva”) à elevada temperatura, até à uma temperatura máxima predeterminada (aqui compreendida entre 110°C e 190°C, de preferência entre 120°C e 170°C), seguida de uma segunda fase de trabalho mecânica (às vezes qualificada de fase “produtiva”) à temperatura mais baixa, tipicamente inferior a 120°C, por exemplo entre 60°C e 100°C, fase de acabamento ao longo da qual é incorporada o sistema de reticulação ou

vulcanização.

De acordo com o melhor modo conhecido de realização, as nanopartículas de PVAr são incorporados à composição da invenção sob forma do mistura padrão precedentemente descrito.

5 Por exemplo, todos os constituintes das composições da invenção, com exceção do sistema vulcanização, em particular a carga PVAr em seu mistura padrão e o seu agente de acoplamento são incorporados de maneira íntima, por malaxação, ao elastômero diênico (ou à mistura de elastômeros diênicos) da composição durante a primeira fase dita não-  
10 produtiva, ou seja que se introduz no misturador e que se mistura termomecanicamente, em uma ou mais etapas, estes diferentes constituintes de base até atingir a temperatura máxima predefinida. A duração total da malaxação, nesta fase não-produtiva, de preferência está compreendida entre 1 e 15 min.

15 Após resfriamento da mistura assim obtida durante a primeira fase não-produtiva, incorpora-se então o sistema de vulcanização à baixa temperatura, geralmente em um misturador externo como um misturador com cilindros; o todo então é misturado (fase produtiva) durante alguns minutos, por exemplo entre 2 e 15 min.

20 O sistema vulcanização propriamente dito é de preferência à base de enxofre e de um acelerador. Pode-se utilizar qualquer composto suscetível de agir como acelerador de vulcanização dos elastômeros diênicos em presença de enxofre, em particular esses escolhidas no grupo constituído por bissulfeto de 2-mercaptobenzotiazila (em abreviação "MBTS"), N- ciclo-  
25 hexil-2-benzotiazila sulfenamida (em abreviação "CBS"), N,N-diciclo-hexil-2-benzotiazila sulfenamida (em abreviação "DCBS"), N-ter-butil-2-benzotiazila sulfenamida (em abreviação "TBBS"), N-ter-butil-2-benzotiazila sulfenimida (em abreviação "TBSI") e as misturas destes compostos. De preferência, utiliza-se um acelerador primário do tipo sulfenamida.



À este sistema de vulcanização podem vir a ser adicionados, incorporados durante a primeira fase não-produtiva e/ou durante a fase produtiva, diversos aceleradores secundários ou ativadores de vulcanização conhecidos, como óxido de zinco, ácidos graxos como o ácido esteárico, derivados guanídicos (em particular difenilguanidina), etc. A taxa de enxofre de preferência está compreendida entre 0,5 e 3,0 pce, esta última do acelerador primário de preferência está compreendida entre 0,5 e 5,0 pce.

A composição final assim obtida é em seguida calandrada por exemplo sob forma de folha ou uma placa, notadamente para uma caracterização ao laboratório, ou ainda extrudada sob forma de um perfil de borracha utilizável por exemplo como uma banda de rodagem de pneumático para veículo turismo.

A vulcanização (ou cozimento) é conduzido de maneira conhecida a uma temperatura geralmente compreendida entre 130°C e 200°C, durante um tempo suficiente que pode variar por exemplo entre 5 e 90 min em função notadamente da temperatura de cozimento, do sistema vulcanização adotado e da cinética da vulcanização da composição considerada.

### **III. EXEMPLOS DE REALIZAÇÃO**

#### **II- 1. Ensaio 1**

Nos exemplos de realização que seguem, a carga de PVAr funcionalizado (Z) e reticulado é sintetizada por polimerização radicalar de 4 monômeros diferentes- estireno, EVB, DVB e MTSP – e depois incorporada à composição de borracha da invenção sob a forma de mistura padrão obtido por coprecipitação de um látex da carga PVAr e um látex de um elastômero diênico (SBR).

De acordo com um modo de realização particularmente preferido, a taxa ponderal de monômero portador da função Z (aqui, MTSP) está compreendida entre 20 e 30%, esta última do monômero reticulante (aqui DVB) está compreendida entre 10% e 30%, a fração ponderal total dos

motivos estirênicos (seja no caso presente estireno, EVB e DVB) sendo superior a 70%.

### III- 1- A. Síntese da carga PVAr

5 A polimerização radicalar em emulsão é realizada em meio tamponado com pH igual a 7, com introdução simultânea em um reator do estireno, do MTSP (produto Aldrich), e de uma mistura de DVB e de EVB (produto DVB de Fluka que comporta com efeito 50% de DVB e 50% de isômeros do EVB); a referida mistura foi previamente lavada 3 vezes por uma solução aquosa de soda 1M (3x165 ml para 200 ml de mistura DVB), e depois  
10 lavada à água até o pH neutro.

Os diferentes monômeros são previamente submetidos a um borbulhamento de nitrogênio, assim como as soluções aquosas utilizadas com exceção da solução de SDS (borbulhamento no estado de pó). A reação é realizada em um reator de 1,5 litros munido de uma agitação mecânica e de  
15 refrigeração. Após introdução de 845 ml de água e um borbulhamento ao nitrogênio de 30 min sob agitação, são introduzidos sucessivamente 50 ml de uma solução aquosa de dodecilsulfato de sódio (SDS) a 0,9 mol/l a título de agente tensoativo, 50 ml a 1 mol/l de uma solução tampão equimolar de hidrogeno-fosfato de sódio e di-hidrogenofosfato de amônio. Para esta  
20 solução tamponada com pH 7, agitada lentamente a 150 rpm e aquecido a 60°C é acrescentado a carga monômeros composta de 36,4 g estireno (seja uma fração ponderal de 37%), 24,8 g de MTSP (fração ponderal de 25%), 18,7 g de DVB (fração ponderal de 19%) e 18,7 g de EVB (fração ponderal de 19%) (total 98,6 g de monômeros).

25 Sob forte agitação (350 rpm) são então acrescentados à emulsão resultante 36 ml de uma solução aquosa de persulfato de potássio (0,125 mol/l). Após 2h 45min a 60°C sob agitação, 18 ml de uma solução aquosa de hidroquinona (0,5 mol/l) são acrescentados ao meio de polimerização. O meio reacional é resfriado antes de mistura com o

elastômero (conversão medida por extrato seco de 95%).

A carga de PVAR funcionalizado e reticulado assim obtido apresenta-se sob forma de látex que comporta cerca de 10% em peso de polímero e o complemento (de cerca de 90%) em água.

5 A caracterização do látex de carga é realizada de acordo com o parágrafo I-1-A. O clichê MET reproduzido na Figura 1 mostra que as nanopartículas (partículas elementares) se apresentam sob forma de nanoesferas que têm na maioria um diâmetro compreendido entre 20 e 60 nm. O diâmetro circular médio é igual a 30 nm (desvio-padrão 6 nm).

10 Na presente fase, a carga PVAR é isolada e secada para avaliação de sua taxa de funcionalização (Z) trazida pelo monômero MTSP, por dosagem da taxa de silício, procedendo do seguinte modo:

- uma primeira etapa de solubilização da amostra em meio aquoso por calcinação e depois por fusão alcalina das cinzas obtidas;

15 

- uma segunda etapa de dosagem quantitativa do silício por espectrometria de emissão atômica por plasma induzido (ICP/AES).

Mais precisamente, opera-se da seguinte maneira: a amostra é calcinada a 525°C durante 2 horas. A fusão é em seguida conduzida sobre as cinzas obtidas, à 1150°C ( $\pm 50^\circ\text{C}$ ) com tetraborato de lítio (por exemplo 2 g para 1 g de carga calcinada), durante cerca de 25 min. Após resfriamento, a totalidade da pérola de fusão obtida é solubilizada a 80°C no ácido clorídrico diluído a 2% na água. A solução é em seguida transferida e ajustada em frasco calibrado.

25 A dosagem do silício é realizada então, sobre o conteúdo do frasco calibrado, por ICP/AES: a solução aquosa é enviada em um plasma de argônio via um sistema de introdução, onde sofre as fases de dessolvatação, de atomização e depois de excitação/ionização dos átomos presentes. A raia de emissão do silício a 251,611 nm é em seguida selecionada mediante um monocromatador, e depois quantificada em relação a uma curva de calibração

preparada a partir de uma solução padrão certificada do elemento correspondente (a intensidade  $I$  da risca emitida sendo proporcional à concentração  $C$  do elemento correspondente).

O resultado é expresso em % mássica de Silício trazido à amostra seca (previamente secado à 105°C durante 2 horas), de acordo com a fórmula:

$$\% \text{ Si} = C.V. (100 / M)$$

na qual :

- $C$  = concentração em Si expressa em mg/L;
- $V$  = volume do frasco calibrado;
- $M$  = massa da amostra em mg.

O valor medido é comparado à este de uma testemunha poli (estireno-DVB-EVB) sintetizado de maneira idêntica mas sem MTSP.

Os resultados abaixo demonstram claramente que o Silício presente na carga PVAR bem deve-se à funcionalização do PVAR trazido pelo monômero MTSP:

Taxa de Si ( $\pm 0,2\%$ )	Sem MTSP	Com MTSP
Dose (%)	Não detectado	2,9%

O pó resultante é analisado igualmente por RMN do  $^{29}\text{Si}$  em CPMAS (espectrômetro FRONTEAR 200 MHz, velocidade de rotação 4 kHz); a análise revela uma massa principal entre -41 ppm e -38 ppm, característica de um silício do tipo Si-X como descrito precedentemente.

A densidade da carga é medida sobre o pó, com ajuda de um picnômetro à hélio: o valor obtido é igual a 1,1 g/cm<sup>3</sup>.

### III- 1- B. Preparação do mistura padrão

O látex de carga PVAR é em seguida incorporado diretamente a um elastômero diênico SBR para obtenção de uma mistura padrão como indicado no parágrafo II-3 precedente. A taxa de carga PVAR visada no mistura padrão, como na composição de borracha visada final, é de 39 pce.

O látex de SBR é preparado de maneira conhecida do

especialista, nas condições seguintes: temperatura de polimerização: 5°C; tensoativo: dodecilsulfato de sódio; iniciador: sistema redox sal de ferro II/hidroperóxido. A conversão está da ordem de 50 a 60%. O SBR assim fabricado apresenta as seguintes características: viscosidade inerente a 0,1 g/dl no tolueno a 25°C: 3,11; viscosidade Mooney (MS) igual a 67; Tg (DSC) = -52°C; microestrutura: estireno 23,6%, fase butadieno: vinil 15,0%, trans 70.1%, cis 14.9%.

A quantidade de matéria seca do látex de SBR é determinada por pesagem, sobre extrato seco, antes de preparar a mistura padrão. O látex de SBR é diluído 3 vezes na água, ou seja 734 ml de látex de SBR para 216,6 g/l (159 g de SBR) e 1468 ml de água de diluição.

A partir do término de sua síntese, o látex de carga PVAr é resfriado à temperatura ambiente e depois acrescentado ao látex de SBR diluído à razão de 39 pce de carga, seja 743 ml de látex de carga polímero à 83,4 g/l (62 g de carga). A mistura resultante é homogeneizada suavemente. A razão de 100 ml/min, a mistura então é acrescentada em 6000 ml de metanol agitado a 350 rpm. O precipitado assim obtido é filtrado sobre papel filtro, enxaguado com água até baixa espuma residual constante das águas de lavagem e teste negativo das águas de lavagem ao nitrato de prata. O precipitado assim lavado é secado sob pressão reduzida sob nitrogênio a 60°C durante 3 a 4 dias. 212 g de mistura padrão secos são assim recuperados.

### III- 1- C. Preparação das composições de borracha

A composição testemunha (carga sílica HDS) é preparada de maneira convencional, do seguinte modo: em um misturador interno, cuja temperatura inicial de cuba é de cerca de 90°C, introduz-se primeiramente (“fase não-produtiva”) o elastômero SBR previamente estendido com 37,5 pce de óleo aromático, assim como uma parte da carga. Após um tempo apropriado de malaxação, da ordem de 1 min, acrescenta-se o agente de acoplamento e a parte restante de carga. Os outros ingredientes, com exceção

do sistema de vulcanização, são acrescentados ao final de 2 min. a misturador interno é então preenchido a 75%. Conduz-se então um trabalho termomecânico de uma duração de cerca de 6 min, com uma velocidade média das palhetas de 70 rpm, até a obter uma temperatura de queda de cerca  
5 de 135°C.

Procede-se de maneira idêntica para a composição de acordo com a invenção (carga PVAR), à diferença próxima de que a carga polímero e o elastômero diênico são introduzidos de uma só vez desde o início, sob forma do mistura padrão precedentemente preparado que comporta 39 pce de  
10 partículas de PVAR; e depois o óleo de extensão é incorporado de maneira progressiva.

Após o trabalho termomecânico de malaxação, recupera-se a mistura obtida, resfria-se a mesma e depois acrescenta-se o sistema vulcanização (enxofre e acelerador primário tipo sulfenamida) sobre um  
15 misturador externo a 30°C, misturando o todo (“fase produtiva”) durante um tempo adequado (entre 5 e 12 min).

As composições assim obtidas são em seguida quer calandradas sob forma de placas (espessura de 2 para 3 mm) de borracha para a medida de suas propriedades mecânicas, quer extrudadas sob forma de  
20 produto semiacabado para pneumático, por exemplo uma banda de rodagem. A vulcanização (cozimento) é efetuada a 150°C durante 40 min, sob pressão.

O clichê MET (realizado de acordo com parágrafo I-1-B) representado na Figura 2 é este último realizado sobre a composição da invenção; ele mostra que a carga PVAR se apresenta sob a forma de partículas  
25 elementares esféricas (nanoesferas), reunidas em agregados dispersos de maneira homogênea na fase elastomérica.

### III- 1- D. Teste comparativo de emborrachamento

O objetivo deste ensaio é comparar os desempenhos da carga PVAR à esta da carga inorgânica convencional (sílica HDS).

Compara-se para isto duas composições cuja formulação geral é convencional para bandas de rodagem de pneumáticos com alto desempenho, combinando baixa resistência à rodagem e resistência elevada ao desgaste (pneus de passeio com baixo consumo de energia ditos “Pneus Verdes”). A sílica HDS escolhida para reforçar a composição testemunha é uma sílica de grade pneumática que apresenta de maneira conhecida um muito alto poder de reforço (“Zeosil” tipo “1165MP” da empresa Rhodia-densidade cerca de  $2,1 \text{ g/cm}^3$ ).

Para a composição testemunha, o elastômero diênico utilizado é o SBR cuja síntese é descrita no parágrafo III-1-de B que precede, previamente estendido com 37,5% de óleo aromático (seja 37,5 pce de óleo para 100 pce de SBR seco).

As duas composições testadas são estritamente idênticas à natureza da carga de reforço próxima:

- composição C-1: sílica HDS (testemunha);
- composição C-2: PVAr funcionalizado MTSP.

A taxa de carga de reforço foi ajustada à iso-fração volumétrica de carga (mesmo volume –ou seja de cerca de 19% -de carga em cada composição). A superfície específica da carga polímero sendo menor, a quantidade de agente de acoplamento TESPT introduzido na composição C-2 é conseqüentemente menor.

Na composição C-2 da invenção, a carga PVAr representa cerca de 97% (em volume), da totalidade da carga de reforço, este último comportando uma pequena proporção (2 pce) de negro de fumo.

As tabelas 1 e 2 dão sucessivamente a formulação de diferentes composições (tabela 1- taxa dos diferentes produtos expressos em pce), suas propriedades antes e depois do cozimento a  $150^\circ\text{C}$  durante 40 min (tabela 2). A Figura 3 reproduz as curvas de módulo secante verdadeiro (em MPa) em função do alongamento (%); estas curvas são notadas C1 e C2 e

correspondidas respectivamente às composições de borracha C-1 e C-2.

O exame dos diferentes resultados da tabela 2 mostra, para a composição de acordo com a invenção C-2 comparada à composição testemunha C-1:

5                   - ao estado cru, uma segurança ao chamuscamento (Ti) e uma cinética de vulcanização (constante de K) ligeiramente melhoradas;

                  - uma redução muito sensível da massa por volume (medida com ajuda de um picnômetro a hélio), cerca de 16% em relação à composição testemunha (diferença certamente mantida após cozimento);

10                  - após cozimento, valores mais elevados de módulo sob forte deformação (M300, M400), indicador claro para o especialista de um nível de reforço bastante elevado, pelo menos igual se não superior à este último trazido pela sílica HDS de referência;

                  - por último, o que não é menor, propriedades de histerese que,  
15 de maneira inesperada, são sensivelmente bastante melhoradas como ilustrado por uma forte diminuição dos valores de  $\tan(\delta)_{\text{Max}}$  e de  $\Delta G^*$ , o que é indicador reconhecido de uma resistência à rodagem e de um aquecimento reduzidos.

                  A Figura 3 anexada confirma efetivamente os resultados  
20 acima: nota-se que a curva C2 está claramente situada acima da curva C1, o desvio que se acentua notadamente quando o alongamento aumenta; isto ilustra um elevado nível de reforço, pelo menos igual à este último oferecido pela sílica HDS, em outras palavras uma alta qualidade da ligação ou acoplamento entre o PVAr funcionalizado e o elastômero diênico.

### 25    III-2. Ensaio 2

Nos exemplos de realização que seguem, três cargas polímero (notadas respectivamente carga A, carga B e carga C) de PVAr funcionalizado e reticulado são sintetizadas por polimerização radicalar de 4 monômeros diferentes:



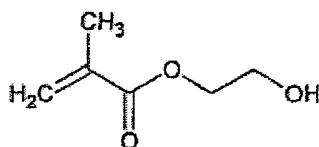
- carga A: estireno, EVB, DVB et MTSP (metacrilato de trimetoxissilil propila);

- carga B: estireno, EVB, DVB ET TSES (etiriletil-trimetoxissilano);

5                   - carga C: estireno, EVB, DVB et HEMA (metacrilato de hidroxietila).

Somente as cargas A e B são conseqüentemente portadoras de uma função Z de fórmula  $\equiv\text{Si} - \text{X}$  (X representando um grupo hidroxila ou hidrolisável) e convêm conseqüentemente às composições da invenção.

10                   Recorda-se que o metacrilato de hidroxietila (HEMA) responde à seguinte fórmula:



Este monômero foi notadamente utilizado como comonômero funcionalizante na síntese de certas cargas polímero, como descrito por exemplo nos documentos patente EP-A-1 063 259 ou US-B-6 399 706.

15                   Como precedentemente no Ensaio 1, para ser testadas e comparadas, estas três cargas são incorporadas em seguida à composições de borracha sob forma de uma mistura padrão obtido por coprecipitação de um látex da carga PVAr e um látex de um elastômero diênico (SBR).

### III-2-A. Síntese das cargas PVAr

20                   A polimerização radicalar em emulsão é realizada em meio tamponado com pH igual à 7, com introdução simultânea em um reator estireno, de acordo com o funcionalização visada do MTSP (carga A), do TSES (carga B) ou do HEMA (carga C), e de uma mistura de DVB e EVB (produto DVB de Fluka que comporta com efeito 50% de DVB e 50% de isômeros do EVB); a referida mistura foi previamente lavada 3 vezes por uma  
25                   solução aquosa de soda 1M (3x165 ml para 200 ml de mistura DVB), e depois lavada com água até o pH neutro.

Os diferentes monômeros estão previamente submetidos à borbulhamento de nitrogênio, assim como as soluções aquosas utilizadas com exceção da solução de SDS (borbulhamento ao estado de pó). O HEMA é destilado anteriormente. A reação é realizada em um reator de 1,5 litros munido de uma agitação mecânica e de um refrigerador. Após introdução de 845 ml de água, respectivamente 773 ml no caso do TSES, e borbulhamento ao nitrogênio de 30 min sob agitação, são introduzidos sucessivamente 50 ml de uma solução aquosa de SDS a 0,9 mol/l, 50 ml a 1 mol/l de uma solução tampão equimolar de hidrogeno-fosfato de sódio e di-hidrogeno-fosfato de amônio.

A esta solução tamponada com pH 7, agitada lentamente a 150 rpm e aquecida a 60°C, é acrescentada a carga monômeros do seguinte modo:

- carga A: constituída de 36,4 g estireno (ou seja uma fração ponderal de 37%), 24,8 g de MTSP (fração ponderal de 25%), 18,7 g de DVB (fração ponderal de 19%) e 18,7 g de EVB (fração ponderal de 19%) (total 98,6 g de monômeros);

- carga B: constituído de 36,4 g de estireno (ou seja uma fração ponderal de 36%), 26,9 g de TSES (fração ponderal de 26,7%), 18,7 g de DVB (fração ponderal de 18,6%) e 18,7 g de EVB (fração ponderal de 18,6%) (total 100,7g de monômeros);

- carga C: constituído de 36,4 g estireno (ou seja uma fração ponderal de 42%), 13,1 g de HEMA (fração ponderal de 15,1%), 18,7 g de DVB (fração ponderal de 21,5%) e 18,7 g de EVB (fração ponderal de 21,5%) (total 86,9 g de monômeros).

Sob forte agitação (350 rpm) são então acrescentados à emulsão resultante 36 ml de uma solução aquosa de persulfato de potássio (0,125 mol/l). O TSES sendo estabilizado com o TBC (4-terc butilcatecol), a quantidade de solução introduzida para este último é de 108 ml. Após 2h 45min a 60°C sob agitação, 18 ml de uma solução aquosa de hidroquinona

(0,5 mol/l) são acrescentados ao meio de polimerização. O meio reacional é resfriado antes da mistura com o elastômero (conversão medida por extrato seco de 95%).

5        As cargas de PVAr funcionalizado e reticulado assim obtidos se apresentam sob a forma de látex que comporta cerca de 10% em peso de polímero e o complemento (cerca de 90%) em água. A dosagem da taxa de silício sobre as cargas A e B, conduz como indicado precedentemente ao Ensaio 1, confirma efetivamente a funcionalização trazida pelos monômeros MTSP e TSES (taxas de silício de cerca de 2,7 a 2,9%); para estas cargas A e 10        B, a análise por RMN confirma bem a presença de uma massa principal entre -41 ppm e -38 ppm, característica de um silício do tipo Si-X.

#### III-2-B. Preparação dos mistura padrão

15        Desde sua síntese terminada, os látex de carga são resfriados à temperatura ambiente e depois adicionados cada vez ao látex de SBR (diluído a 216,6 g/l) preparado como indicado precedentemente no Ensaio 1 (parágrafo III-1-B), para obtenção de uma mistura padrão. Como precedentemente, a taxa de carga PVAr visada no mistura padrão, como na composição de borracha final, é de 39 pce.

#### III-2-C. Preparação das composições de borracha

20        Em um misturador interno, cuja temperatura inicial de cuba é de cerca de 90°C, introduz-se muito primeiramente em uma vez só (“fase não-produtiva”) a carga polímero e o elastômero diênico sob forma do mistura padrão precedentemente preparado que comporta 39 pce de partículas de PVAr. Após um tempo adequado de malaxação, da ordem de 1 min, adiciona- 25        se o agente de acoplamento e depois o óleo de extensão é incorporado de maneira progressiva. Os outros ingredientes, com exceção do sistema de vulcanização, são adicionados ao término de 2 min. a misturador interno é então preenchido a 75%. Ele conduz então um trabalho termomecânico de uma duração de cerca de 6 min, com uma velocidade média das paletas de 70

rpm, até obter uma temperatura de queda de cerca de 135°C.

Após o trabalho termomecânico de malaxação, recupera-se a mistura obtida, resfria-a e depois acrescenta-se o sistema de vulcanização (enxofre e acelerador primário tipo sulfenamida) sobre um misturador externo a 30°C, misturando o todo (“fase produtiva”) durante um tempo apropriado (entre 5 e 12 min). As composições assim obtidas são em seguida, sejam calandradas sob forma de placas (espessura de 2 para 3 mm) de borracha para a medida das suas propriedades mecânicas, sejam extrudadas sob forma de um produto semiacabado para pneumático, por exemplo uma banda de rodagem. A vulcanização (cozimento) é efetuada a 150°C durante 40 min, sob pressão.

#### III-2-D. Teste comparativo de emborrachamento

O objetivo deste ensaio é comparar os desempenhos das duas composições de acordo com a invenção (respectivamente notados C-3 e C-4) incorporando as cargas A e B, à composição não de acordo com a invenção (notada C-5) que incorpora a carga C testemunha. As três composições estão, por exemplo, destinadas às bandas de rodagem de pneumáticos.

As tabelas 3 e 4 dão sucessivamente a formulação das diferentes composições (tabela 3 - taxas dos diferentes produtos expressos em pce), suas propriedades antes e após cozimento a 150°C durante 40 min (tabela 4). Nas três composições, a carga PVAr funcionalizado representa cerca de 97% (% em volume) da totalidade da carga de reforço, este último comportando além disso uma proporção bastante pequena (2 pce) de negro de fumo. A Figura 4 reproduz as curvas de módulo secante verdadeiro (em MPa) em função do alongamento (%); estas curvas são notadas C3, C4 e C5 e correspondem respectivamente às composições de borracha C-3, C-4 e C-5.

O exame dos resultados da tabela 4 mostra para as duas composições C-3 e C-4 de acordo com a invenção, comparada à composição C-5 não de acordo com a invenção:

- uma massa por volume idêntica;
- após cozimento, valores de módulo sob forte deformação (M100 e M300) naturalmente mais elevados, indicador claro de um nível de reforço superior trazido pelas cargas A e B; a Figura 4 anexada confirma bem os resultados acima, as curvas C3 e C4 estando situadas naturalmente acima a curva C5, com um desvio que se acentua quando o alongamento aumenta;
- por último e sobretudo valores de histerese (ilustrados por  $\tan(\delta)_{\max}$  e  $\Delta G^*$ ) que são mantidos a nível notavelmente abaixo da composição C-1 precedente, muito abaixo dos valores observados sobre a composição C-5, o que deixa prever uma resistência a rodagem e um aquecimento naturalmente bastante reduzidos graças à utilização das cargas polímero A e B.

### III-3. Ensaio 3

- Neste ensaio, uma nova carga de PVAr funcionalizado (Z) e reticulado é sintetizada como descrito precedentemente no Ensaio 1, mas de acordo com escala maior. Ela é em seguida incorporada, sob forma de mistura padrão, à uma composição de borracha de acordo com a invenção que finalmente é comparada a uma composição de borracha testemunha carregada convencionalmente de sílica HDS.

#### III-3-A. Síntese da carga PVAr

- Como nos ensaios precedentes, a polimerização radicalar em emulsão é realizada em meio tamponado (pH igual a 7), com introdução simultânea em um reator do estireno, do MTSP (produto Aldrich), e de uma mistura de DVB e de EVB (produto DVB de Fluka); a referida mistura foi previamente lavada 3 vezes por uma solução aquosa de soda IM, e depois lavada com água até o pH neutro.

Os diferentes monômeros são previamente submetidos a um borbulhamento de nitrogênio, bem como as soluções aquosas utilizadas à exceção da solução de SDS (borbulhamento no estado de pó). A reação é

realizada em um reator de 30 litros munido de uma agitação mecânica. Após introdução de 16,3 l de água e um borbulhamento ao nitrogênio de 30 min sob agitação, a temperatura é levada a 60 °C. Em seguida são introduzidos sucessivamente 965 ml de uma solução aquosa de SDS com 0,9 mol/l , 965  
5 ml com 1 mol/l de uma solução tampão equimolar de hidrogeno-fosfato de sódio e de di-hidrogeno-fosfato de amônio. À esta solução tamponada com pH 7, agitada lentamente a 150 rpm e aquecida a 60°C, é adicionada a carga monômeros composta de 701 g de estireno (ou seja uma fração ponderal de 37%), 478 g de MTSP (fração ponderal de 25%), 361,5 g de DVB (fração  
10 ponderal de 19%) e 361,5 g de EVB (fração ponderal de 19%) (total 1902 g de monômeros).

Sob forte agitação (350 rpm) são então adicionados à emulsão resultante 695 ml de uma solução aquosa de persulfato de potássio (0,125 mol/l). Após 2h 45min a 60°C sob agitação, 345 ml de uma solução aquosa de  
15 hidroquinona (0,5 mol/l) são acrescentados no meio de polimerização. O meio reacional é resfriado e diluído com 42 l de água antes de mistura com o látex de elastômero, seja 63,3 l de látex de carga PVAr funcionalizado (Z) a 28,5 g/l (1807 g de carga).

As características físico-químicas do látex de carga assim  
20 preparado são sensivelmente idênticas às estas encontradas para o produto sintetizado em menor escala (Ensaio 1). Em particular, a análise mostra que as nanopartículas (partículas elementares) se apresentam sob forma de nanoesferas que têm na maioria um diâmetro compreendido entre 20 e 60 nm (diâmetro circular médio de cerca de 30 nm). A densidade da carga, medida  
25 sobre pó, é igual a 1,1 g/cm<sup>3</sup>.

### III-3-B. Preparação do mistura padrão

O látex de carga PVAr, diluído e resfriado à temperatura ambiente, é em seguida adicionado a um látex de SBR (21,5 l de látex de SBR a 216 g/l) para atingir uma concentração em carga de 39 pce. A mistura

resultante é homogeneizada suavemente; nesta fase, pode-se notadamente adicionar um agente antioxidante (dissolvidos por exemplo em um solvente apropriado tal como o tolueno), por exemplo sob forma de uma emulsão aquosa. A razão de 2 l/min, a mistura é então adicionada sobre 168 l de metanol fortemente agitado, para precipitação do mistura padrão. O precipitado assim obtido é filtrado, enxaguado com a água até pouca espuma residual constante das águas de lavagem e teste negativo das águas de lavagem ao nitrato de prata. a mistura padrão assim lavado é secado sob pressão reduzida sob nitrogênio a 60°C, durante 2 dias.

### 10 III-3-C. Testes de emborrachamento

Duas composições de borracha denotadas C-6 e C-7 são seguida preparadas, como indicado precedentemente para o Ensaio 1. As duas composições testadas são estritamente idênticas à natureza da carga de reforço próxima:

- 15 - composição C-6: sílica HDS (testemunha);
- composição C-7: PVAr funcionalizado MTSP.

A taxa de carga de reforço foi ajustada à iso-fração por volume de carga (mesmo volume -seja de cerca de 19% -de carga em cada composição). Graças à densidade reduzida da carga orgânica, a massa por volume da composição C-7 é naturalmente reduzida (1,01 g/cm<sup>3</sup> ao invés de 1,19 g/cm<sup>3</sup>). A superfície específica da carga polímero sendo mais baixa, a quantidade de agente de acoplamento TESPT introduzido na composição C-7 é conseqüentemente mais baixa.

25 As tabelas 5 e 6 dão sucessivamente a formulação das diferentes composições (tabela 5 - taxas dos diferentes produtos expressos em pce), suas propriedades após cozimento a 150°C durante 40 min (tabela 6).

O exame dos resultados da tabela 6 mostra, para a composição de acordo com a invenção C-7 comparada após cozimento à composição testemunha C-6:

- valores mais elevados de módulo sob forte deformação (M300, M400), indicador claro de um nível de reforço bastante elevado, pelo menos igual senão superior à este último trazido pela sílica HDS de referência;

- 5                   - propriedades de histerese sensivelmente bastante melhoradas (grande diminuição dos valores de  $25 \tan(\delta)_{\max} \Delta G^*$ ), o que confirma largamente os resultados inesperados já observados nos Ensaio 1 e 2 que precedem.

10                   Duas composições similares às composições C-6 e C-7 acima (formulados com um óleo TDAE ao invés do óleo aromático) foram comparadas como bandas de rodagem no âmbito de um ensaio de rodagem real sobre pneumáticos para veículo de turismo. Comparada com a composição testemunha, a composição de acordo com a invenção revelou uma diminuição (melhoria) completamente notável de 9,5% da resistência à  
15                   rodagem, confirmando assim os ganhos sensíveis em histerese observados na fase do laboratório. Além disso, e de maneira igualmente inesperada, observou-se um aumento (melhoria) de 13% da 35 resistência ao desgaste da banda de rodagem da invenção.

#### III-4. Ensaio 4

20                   Neste novo ensaio, uma carga de PVAr sintetizada como indicado precedentemente no Ensaio 2 (reator de 30 litros) é incorporada à uma composição de borracha sob a forma de mistura padrão obtido por coprecipitação do látex de carga PVAr e de um látex de borracha natural (NR). A referida composição, de acordo com a invenção, é finalmente  
25                   comparada com uma composição de borracha testemunha a base de NR e carregada convencionalmente de sílica HDS.

#### III-4-A. Preparação do mistura padrão

O látex de carga PVAr é incorporado ao da borracha natural para obtenção de uma mistura padrão. A taxa de carga PVAr visada no



mistura padrão, como na composição de borracha final, é de 39 pce. A quantidade de matéria seca no látex NR é determinada por pesagem, sobre extrato seco. Antes de preparar a mistura padrão, o látex de NR é diluído em seguida em água até um teor de 200 g/l de NR.

- 5                   O látex de carga PVAr diluído e resfriado à temperatura ambiente é adicionado ao látex de NR diluído à razão de 39 pce de carga (ou seja 23 l de látex de NR a 200 g/l). Em seguida 64 g de antioxidante (N-(1, 3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilenediamina) são adicionados sob a forma de uma emulsão aquosa e a mistura resultante é homogeneizada suavemente. À razão  
10 de 2 l/min, esta mistura é então acrescentada sobre 168 l de metanol fortemente agitado, para precipitação do mistura padrão.

- O precipitado assim obtido é filtrado, enxaguado com a água, e depois o metanol é retirado por destilação ao vapor de água. a mistura padrão é em seguida lavado à água para eliminação do tensoativo e dos sais tampão,  
15 por vários ciclos de diluição e de decantações sucessivas até pouca espuma residual constante das águas de lavagem e teste negativo das águas de lavagem ao nitrato de prata. a mistura padrão assim lavado é filtrado e em seguida secado sob pressão reduzida (sob nitrogênio) a 60°C durante 2 dias.

#### III-4-B. Testes de emborrachamento

- 20                   Duas composições de borracha NR são em seguida preparadas como indicado precedentemente para o Ensaio 1 (temperatura de queda de cerca de 145°C), estas duas composições que diferem somente pela natureza de sua carga de reforço, como segue:

- composição C-8 (testemunha): sílica HDS;
- 25                   - composição C-9 (invenção): PVAr funcionalizado MTSP.

A título de exemplos de aplicação preferenciais, tais composições de borracha são tipicamente utilizadas nas partes de sistemas de ligação ao solo, notadamente de pneumáticos, utilizando habitualmente matrizes de borracha à base de NR, como por exemplo os apoios internos de

segurança para pneumáticos, os flancos, as zonas talão dos pneumáticos, as sub-camadas de bandas de rodagem bem como as bandas de rodagem destes pneumáticos notadamente para veículo Peso-pesado.

A taxa de carga de reforço foi ajustada a iso-fração por volume de carga (mesmo volume - seja de cerca de 17% - de carga em cada composição). A superfície específica da carga polímero sendo mais baixa, a quantidade de agente de acoplamento TESPT introduzido na composição C-9 é então naturalmente menor. Na composição C-9 da invenção, a carga PVAr representa cerca de 97% (em volume), da totalidade da carga de reforço, esta última comportando uma pequena proporção (1 pce) de negro de fumo.

As tabelas 7 e 8 dão sucessivamente a formulação das diferentes composições (tabela 7- taxas dos diferentes produtos expressos pce), as suas propriedades antes e após de cozimento a 150°C durante 30 min (tabela 8). A Figura 5 reproduz as curvas de módulo secante verdadeiro (em MPa) em função do alongamento (%); estas curvas são notadas C8 e C9 e correspondidas respectivamente às composições C-8 e C-9.

O exame dos diferentes resultados da tabela 8 mostra, para a composição de acordo com a invenção C-9 comparada à composição testemunha C-8:

- ao estado cru, uma segurança ao chamuscamento (Ti) e uma cinética de vulcanização (constante K) próximas ou mesmo melhoradas;
- uma redução bastante sensível da massa por volume (cerca de -14%);
- após cozimento, valores mais elevados de módulo sob deformação muito grande (ver valores de M600); a Figura 5 anexada confirma bem os resultados acima: vê-se que a curva C9 está situada naturalmente acima da curva C8 para as deformações maiores, o desvio entre as duas curvas que se acentuam quando o alongamento aumenta; isto ilustra um nível de reforço elevado oferecido pela carga PVAr, pelo menos igual se

não superior à este oferecido pela sílica HDS de referência;

- por último e sobretudo, o que confirma largamente todos os resultados precedentes observados com um elastômero diênico sintético (SBR), propriedades de histerese que são esta vez ainda fortemente melhoradas (valores de  $(\tan(\delta))_{\max}$  e de  $\Delta G^*$  sensivelmente reduzidos).

Em conclusão, a carga polímero específica da composição de acordo com a invenção, graças à sua densidade bastante reduzida em relação à uma carga de reforço convencional tal como negro de fumo ou sílica HDS, permite diminuir de maneira muito sensível o peso da referida composição.

- Este objetivo é atingido não somente sem degradação do reforço, sinônimo de resistência ao desgaste ou à fissuração, em relação à estas cargas convencionais, mas ainda permitindo uma redução notável da histerese, sinônimo de uma resistência à rodagem ou um aquecimento ainda melhorados em relação a uma carga inorgânica de reforço convencional como uma sílica HDS.

- Por último, uma vantagem notável da carga PVAr deve ser sublinhada: a massa por volume da composição da invenção tornando-se sensivelmente igual a esta da carga polímero ela própria, torna assim possível aumentar a taxa de carga de reforço sem aumentar a densidade da matriz emborrachada.

**Tabela 1**

<b>Composição N°:</b>	<b>C-1</b>	<b>C-2</b>
SBR (1)	100	100
Sílica HDS (2)	77	-
Carga PVAr (3)	-	39
Agente de acoplamento (4)	6,2	1,8
Negro de fumo (N234)	2	2
Óleo aromático (5)	37,5	37,5
ZnO	2,5	2,5
Acido esteárico	2	2
Antioxidante (6)	1,9	1,9
Enxofre	1,5	1,5
Acelerador (7)	2,5	2,5

(1) SBR (síntese descrita no parágrafo III-1-B);

(2) sílica HDS (“Zeosil” tipo “1165MP” da empresa Rhodia);

(3) PVAr funcionalizado MTSP (síntese de acordo com parágrafo III-1);

5 (4) TESPT (“Si69” da empresa Degussa);

(5) óleo aromático (Exarol MX 140 da empresa Total);

(6) N-1,3 dimetilbutil N-fenilparafenilenodiamina (“Santoflex 6-PPD” da empresa Flexsys);

10 (7) N-ciclo-hexil-2-benzotiazilsulfenamida (“Santocure CBS” da empresa Flexsys).

**Tabela 2**

<b>Composição N°:</b>	<b>C-1</b>	<b>C-2</b>
<i>Propriedades antes cozimento</i>		
Ti (min)	8	12
K (min <sup>-1</sup> )	0,136	0,157
Massa por volume (g/cm <sup>3</sup> )	1,19	1,01
<i>Propriedades após cozimento</i>		
M100 (MPa)	3,7	4,8
M300 (MPa)	11,8	13,2
M400 (MPa)	17,2	19,8
Constrangimento ruptura (MPa)	23,3	22,0
Alongamento ruptura (%)	601	484
$\Delta G^*$	6,2	1,6
$\tan(\delta)_{\max}$	0,330	0,199

**Tabela 3**

<b>Composição N°:</b>	<b>C-3</b>	<b>C-4</b>	<b>C-5</b>
SBR (1)	100	100	100
Carga PVAr (2)	39	-	-
Carga PVAr (3)	-	39	-
Carga PVAr (4)	-	-	39
Agente de acoplamento (5)	1,8	1,8	1,8
Negro de fumo (N234)	2	2	2
Óleo aromático (6)	37,5	37,5	37,5
ZnO	2,5	2,5	2,5
Acido esteárico	2	2	2
Antioxidante (7)	1,9	1,9	1,9
Enxofre	1,5	1,5	1,5
Acelerador (8)	2,5	2,5	2,5

- (1) SBR (síntese descrita no parágrafo III-1-B);  
 (2) carga A (PVA<sub>r</sub> funcionalizado MTSP);  
 (3) carga B (PVA<sub>r</sub> funcionalizado TSES);  
 (4) carga C (PVA<sub>r</sub> funcionalizado HEMA);  
 5 (5) TESPT (“Si69” da empresa Degussa);  
 (6) óleo aromático (Exarol MX 140 da empresa Total);  
 (7) N- 1,3 dimetilbutil N-fenilparafenilenediamina (“Santoflex 6-PPD” da empresa Flexsys);  
 (8) N-ciclo-hexil-2-benzotiazilsulfenamida (“Santocure CBS” da empresa Flexsys).

**Tabela 4**

<b>Composição N°:</b>	<b>C-3</b>	<b>C-4</b>	<b>C-5</b>
Massa por volume (g/cm <sup>3</sup> )	1,01	1,01	1,01
<i>Propriedades após cozimento</i>			
M100 (MPa)	4,8	4,0	3,5
M300 (MPa)	13,2	12,2	7,5
ΔG*	1,6	1,2	4,3
tan(δ) <sub>max</sub>	0,199	0,197	0,291

**Tabela 5**

<b>Composição N°:</b>	<b>C-6</b>	<b>C-7</b>
SBR (1)	100	100
Sílica HDS (2)	77	-
Carga PVA <sub>r</sub> (3)	(3)	-
Agente de acoplamento (4)	6,2	1,8
Negro de fumo (N234)	2	2
Óleo aromático (5)	37,5	37,5
ZnO	2,5	2,5
Acido esteárico	2	2
Antioxidante (6)	1,9	1,9
Enxofre	1,5	1,5
Acelerador (7)	2,5	2,5

- (1) SBR (síntese descrita no parágrafo III-1-B);  
 (2) sílica HDS (“Zeosil” tipo “1165MP” da empresa Rhodia);  
 15 (3) PVA<sub>r</sub> funcionalizado MTSP  
 (4) TESPT (“Si69” da empresa Degussa);  
 (5) óleo aromático (Exarol MX 140 da empresa Total);  
 (6) N-1,3 dimetilbutil N-fenilparafenilenediamina (“Santoflex 6-PPD” da

empresa Flexsys);

(7) N-ciclo-hexil-2-benzotiazilsulfenamida (“Santocure CBS” da empresa Flexsys).

**Tabela 6**

<b>Composição N°:</b>	<b>C-6</b>	<b>C-7</b>
<i>Propriedades após cozimento</i>		
M100 (MPa)	3,5	4,0
M300 (MPa)	11,3	12,9
M400 (MPa)	17,2	17,7
Constrangimento ruptura (MPa)	15,1	14,4
Alongamento ruptura (%)	426	406
$\Delta G^*$	5,1	1,0
$\tan(\delta)_{\max}$	0,326	0,197

5 **Tabela 7**

<b>Composição N°:</b>	<b>C-6</b>	<b>C-7</b>
NR (1)	100	100
Sílica HDS (2)	50	-
Carga PVAr (3)	-	25,7
Negro de fumo (N234)	1	1
Agente de acoplamento (4)	4	1,16
ZnO	3	3
Acido esteárico	2,5	2,5
Antioxidante(5)	2,0	2,0
Enxofre	1,5	1,5
Acelerador (6)	1,8	1,8

(1) borracha natural

(2) sílica HDS (“Zeosil” tipo “1165MP” da empresa Rhodia);

(3) PVAr funcionalizado MTSP

(4) TESPT (“Si69” da empresa Degussa);

10 (5) N-1,3 dimetilbutil N-fenilparafenilenediamina (“Santoflex 6-PPD” da empresa Flexsys);

(6) N-ciclo-hexil-2-benzotiazilsulfenamida (“Santocure CBS” da empresa Flexsys).

**Tabela 8**

<b>Composição N°:</b>	<b>C-8</b>	<b>C-9</b>
<i>Propriedades antes cozimento</i>		
Ti (min)	9	10
K (min <sup>-1</sup> )	0,307	0,381
Massa por volume (g/cm <sup>3</sup> )	1,15	0,99
<i>Propriedades após cozimento</i>		
M100 (MPa)	3,4	4,1
M300 (MPa)	11,1	9,8
M400 (MPa)	16,7	15,8
M600 (MPa)	30,4	34,6
Constrangimento ruptura (MPa)	29,2	29,6
Alongamento ruptura (%)	644	600
$\Delta G^*$	1,92	0,83
$\tan(\delta)_{\max}$	0,198	0,114



## REIVINDICAÇÕES

1. Composição de borracha à base de pelo menos um elastômero diênico, uma carga polímero, um agente de copulação assegurando a ligação entre a carga polímero e o elastômero, caracterizada  
5 pelo fato de que a referida carga polímero comporta nanopartículas de polivinilaromático portador de uma função notada Z de fórmula  $\equiv \text{Si} - \text{X}$ , X representando um grupo hidroxila ou hidrolisável.

2. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada  
10 pelo fato de que o polivinilaromático é um homopolímero vinilaromático ou um copolímero do qual pelo menos a fração ponderal majoritária é vinilaromática.

3. Composição de acordo com a reivindicação 2, caracterizada  
pelo fato de que o polivinilaromático é um homopolímero ou um copolímero estirênico.

15 4. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que X é um halogênio.

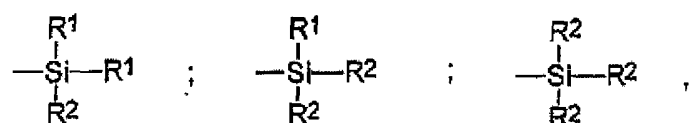
5. Composição de acordo com a reivindicação 4, caracterizada  
pelo fato de que X é cloro.

20 6. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que X responde à fórmula OR, em que R representa o hidrogênio ou um grupo hidrocarboneto monovalente, linear ou ramificado.

25 7. Composição de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de que R é selecionado dentre o hidrogênio e as alquilas, alcóxialquilas, cicloalquilas e arilas compreendendo de 1 a 15 átomos de carbono.

8. Composição de acordo com a reivindicação 7, caracterizada  
pelo fato de que R é selecionado dentre o hidrogênio, as alquilas em  $\text{C}_1\text{-C}_8$ , alcóxialquilas  $\text{C}_2\text{-C}_8$ , cicloalquilas em  $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ , e arilas em  $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ .

9. Composição de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de que Z responde a uma das fórmulas:



em que

os radicais  $\text{R}^1$ , substituídos ou não substituídos, idênticos ou diferentes entre si, são selecionados dentre o grupo consistindo de alquilas em  $\text{C}_1\text{-C}_8$ , cicloalquilas em  $\text{C}_5\text{-C}_8$ , e as arilas em  $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ ;

- os radicais  $\text{R}^2$ , substituídos ou não substituídos, idênticos ou diferentes entre si, são selecionados dentre o grupo consistindo de hidroxila, alcóxidos em  $\text{C}_1\text{-C}_8$ , e as cicloalcoxilas em  $\text{C}_5\text{-C}_8$ .

10. Composição de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de que os radicais  $\text{R}^1$  são selecionados dentre o grupo consistindo de alquilas em  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , ciclo-hexila e fenila.

11. Composição de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de que os radicais  $\text{R}^1$  são selecionados dentre o grupo consistindo de alquilas em  $\text{C}_1\text{-C}_4$ .

12. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 11, caracterizada pelo fato de que os radicais  $\text{R}^2$  são selecionados dentre grupo consistindo de hidroxila e alcóxilas em  $\text{C}_1\text{-C}_6$ .

13. Composição de acordo com a reivindicação 12, caracterizada pelo fato de que os radicais  $\text{R}^2$  são selecionados dentre o grupo consistindo de hidroxila e alcóxilas em  $\text{C}_1\text{-C}_4$ .

14. Composição de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de que os radicais  $\text{R}^1$  são selecionados dentre metila e etila e os radicais  $\text{R}^2$  são selecionados dentre hidroxila, metoxila e etoxila.

15. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, caracterizada pelo fato de que o polivinilaromático é um copolímero de um lado de pelo menos um primeiro comonômero

vinilaromático (notado comonômero A), e por outro lado, pelo menos um segundo comonômero funcionalizado portador da função Z de fórmula  $\equiv\text{Si}-\text{X}$  (notado comonômero B).

5                    16. Composição de acordo com a reivindicação 15, caracterizada pelo fato de que o comonômero é um composto estirênico.

                  17. Composição de acordo com a reivindicação 16, caracterizada pelo fato de que o composto estirênico é selecionado dentre o grupo consistindo de estireno, etilvinilbenzeno, divinilbenzeno, e as misturas de tais monômeros.

10                    18. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 15 a 17, caracterizada pelo fato de que o comonômero B é selecionado dentre o grupo consistindo de acrilatos e metacrilatos de hidroxissilil-alkila ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ), os acrilatos e metacrilatos de alcóxi ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ) silil-alkil ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ) e as misturas de tais monômeros.

15                    19. Composição de acordo com a reivindicação 18, caracterizada pelo fato de que o comonômero B é selecionado dentre o grupo consistindo de acrilatos e metacrilatos de hidróxi-silil-alkil ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ), metóxi-silil-alkil ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ), de etóxi-silil-alkil ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ) e as misturas de tais monômeros.

20                    20. Composição de acordo com a reivindicação 19, caracterizada pelo fato de que o comonômero B é selecionado dentre o grupo consistindo de acrilatos e metacrilatos de hidróxi-, de metóxi-, de etóxi-sililpropila e as misturas de tais monômeros.

25                    21. Composição de acordo com a reivindicação 20, caracterizada pelo fato de que o comonômero B é o acrilato ou o metacrilato de trimetoxissililpropila.

                  22. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 15 a 17, caracterizada pelo fato de que o comonômero B é selecionado dentre o grupo consistindo de estiril-alkil ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )

hidroxissilanos, os estiril-alquil ( $C_1-C_4$ ) alcóxi ( $C_1-C_4$ ) silanos, e as misturas de tais monômeros.

23. Composição de acordo com a reivindicação 22, caracterizada pelo fato de que o comonômero B é selecionado dentre o grupo  
5 consistindo de estiril-alquil ( $C_1-C_4$ ) hidroxissilanos, estiril-alquil ( $C_1-C_4$ ) metoxissilanos, estiril-alquil ( $C_1-C_4$ ) etoxissilanos, e as misturas de tais monômeros.

24. Composição de acordo com a reivindicação 23, caracterizada pelo fato de que o comonômero B é selecionado dentre o grupo  
10 consistindo de estiriletil hidroxissilanos, os estiriletilmetóxisilanos, os estiriletilétoxisilanos, e as misturas de tais monômeros.

25. Composição de acordo com a reivindicação 24, caracterizada pelo fato de que o comonômero B é o estiriletiltrimetóxisilano.

26. Composição de acordo com qualquer uma das  
15 reivindicações 15 a 25, caracterizada pelo fato de que a taxa molar de comonômero B no referido copolímero polivinilaromático é superior a 5%.

27. Composição de acordo com a reivindicação 26, caracterizada pelo fato de que a taxa molar de comonômero B no referido copolímero vinilaromático está compreendida entre 5 e 30%.

20 28. Composição de acordo com a reivindicação 27, caracterizada pelo fato de que a taxa molar de comonômero B no referido polivinilaromático está compreendida entre 5 e 20%.

29. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 28, caracterizada pelo fato de que o polivinilaromático é,  
25 por outro lado, reticulado na presença de pelo menos um comonômero reticulante pelo menos bifuncional (notado comonômero C), preferivelmente polimerizável por reação de adição.

30. Composição de acordo com a reivindicação 29, caracterizada pelo fato de que o comonômero C é portador de pelo menos

dois grupos insaturados polimerizáveis.

31. Composição de acordo com a reivindicação 30, caracterizada pelo fato de que os grupos insaturados polimerizáveis são grupos etilênicos.

5 32. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 31, caracterizada pelo fato de que o polivinilaromático é obtido por polimerização por via radicalar.

10 33. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 29 a 32, caracterizada pelo fato de que o comonômero C é selecionado dentre o grupo consistindo de di(met) acrilatos de polióis, as di(met) acrilamidas de alquilenos, os compostos vinilaromáticos portadores de pelo menos dois grupamentos vinílicos e as misturas de tais comonômeros.

34. Composição de acordo com a reivindicação 33, caracterizada pelo fato de que o comonômero C é um composto estirênico.

15 35. Composição de acordo com a reivindicação 34, caracterizada pelo fato de que o composto estirênico é selecionado dentre o grupo consistindo de diisopropenilbenzeno, o divinilbenzeno, o trivinilbenzeno, e as misturas de tais comonômeros.

20 36. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 29 a 35, caracterizada pelo fato de que a taxa ponderal de comonômero C no referido polivinilaromático é superior a 5%.

37. Composição de acordo com a reivindicação 36, caracterizada pelo fato de que a taxa ponderal de comonômero C no referido polivinilaromático está compreendida entre 5 e 30%.

25 38. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 35 a 37, caracterizada pelo fato de que o comonômero C é o divinilbenzeno.

39. Composição de acordo com a reivindicação 38, caracterizada pelo fato de que o polivinilaromático é um copolímero de

estireno, etilvinilbenzeno, divinilbenzeno e (met) acrilato de trimetoxissililpropila.

40. Composição de acordo com a reivindicação 39, caracterizada pelo fato de que a taxa ponderal de (met) acrilato de trimetoxissililpropila está compreendida entre 10 e 30%.

41. Composição de acordo com a reivindicação 40, caracterizada pelo fato de que a taxa ponderal de (met) acrilato de trimetoxissililpropila está compreendida entre 20 e 30%.

42. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 41, caracterizada pelo fato de que o diâmetro médio das nanopartículas está compreendido entre 10 e 100 nm.

43. Composição de acordo com a reivindicação 42, caracterizada pelo fato de que o diâmetro médio de nanopartículas está compreendido entre 10 e 60 nm.

44. Composição de acordo com a reivindicação 43, caracterizada pelo fato de que o diâmetro médio das nanopartículas está compreendido entre 10 e 40 nm.

45. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 44, caracterizada pelo fato de que o elastômero diênico é selecionado dentre o grupo consistindo de polibutadienos, poliisoprenos de síntese, a borracha natural, os copolímeros de butadieno- estireno, os copolímeros de butadieno-isopreno, os copolímeros de butadieno-acrilonitrila, os copolímeros de isopreno- estireno, os copolímeros de butadieno- estireno- isopreno, e as misturas destes elastômeros.

46. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 45, caracterizada pelo fato de que o agente de copulação é um silano ou um polissiloxano pelo menos bifuncional.

47. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 46, caracterizada pelo fato de que a taxa de carga

polivinilaromática está compreendida entre 10 e 100 pce.

48. Composição de acordo com a reivindicação 47, caracterizada pelo fato de que a taxa de carga polivinilaromática está compreendida entre 10 e 80 pce.

5 49. Composição de acordo com a reivindicação 48, caracterizada pelo fato de que a taxa de carga polivinilaromática está compreendida entre 20 e 50 pce.

50. Processo de obtenção de uma composição borracha na qual se incorpora pelo menos um elastômero diênico, pelo menos uma carga  
10 polímero, um agente de copulação assegurando a ligação entre a carga polímero e o elastômero, e em que se malaxa termomecanicamente o todo, em uma ou várias etapas, até atingir uma temperatura máxima compreendida entre 110 °C e 190 °C, caracterizado pelo fato de que a referida carga polímero comporta nanopartículas de polivinilaromático funcionalizado  $\equiv \text{Si} - \text{X}$ , X representando um grupo hidroxila ou hidrolisável.  
15

51. Processo de acordo com a reivindicação 50, caracterizado pelo fato de que a carga polímero é incorporado sob a forma de uma mistura padrão da referida carga e de pelo menos um elastômero diênico.

52. Mistura padrão à base de pelo menos um elastômero diênico e uma carga de polímero, caracterizada pelo fato de que a referida  
20 carga polímero comporta nanopartículas de polivinilaromático portador de uma função notada Z de fórmula  $\equiv \text{Si} - \text{X}$ , X representando um grupo hidroxila ou hidrolisável.

53. Processo de obtenção de uma mistura padrão  
25 compreendendo pelo menos um elastômero diênico e uma carga polímero, compreendendo as etapas seguintes:

- partir de um látex de elastômero diênico e um látex de carga polímero;
- misturá-los intimamente,

- fazer precipitar a mistura assim obtida.

- depois lavar e secar o precipitado assim obtido,

caracterizado pelo fato de que a referida carga polímero comporta nanopartículas de polivinilaromático portador de uma função notada Z, de fórmula  $\equiv \text{Si} - \text{X}$ , X representando um grupo hidroxila ou hidrolisável.

54. Utilização de uma mistura padrão de acordo com a reivindicação 52, caracterizada pelo fato de ser para a fabricação de uma composição de elastômero diênico.

55. Utilização para a fabricação de artigos ou de produtos semi-acabados de borracha, caracterizada pelo fato de ser de uma composição de borracha de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 49.

56. Artigo ou produto semi-acabado de borracha, caracterizado pelo fato de compreender uma composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 49.

57. Artigo ou produto semi-acabado de borracha de acordo com a reivindicação 56, caracterizado pelo fato de que este artigo ou produto semi-acabado é selecionado dentre o grupo consistindo de pneumáticos, apoios internos de segurança para pneumáticos, rodas, molas de borracha, articulações elastoméricas e outros elementos de suspensão e antivibração.

58. Pneumático caracterizado pelo fato de compreender uma composição de borracha de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 49.

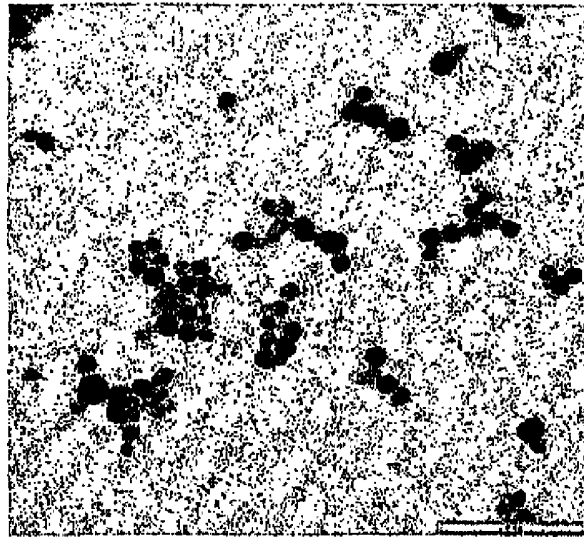
59. Produto semi-acabado para pneumático, caracterizado pelo fato de compreender uma composição de borracha de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 49.

60. Produto semi-acabado para pneumático, de acordo com a reivindicação 59, caracterizado pelo fato de que este último é selecionado dentre o grupo consistindo de bandas de rodagem, as sub-camadas destas bandas de rodagem, capas de armação de topo, flancos, capas de armação de

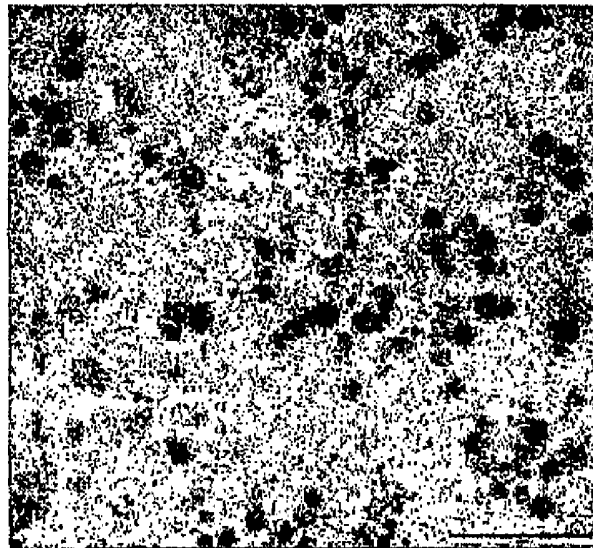


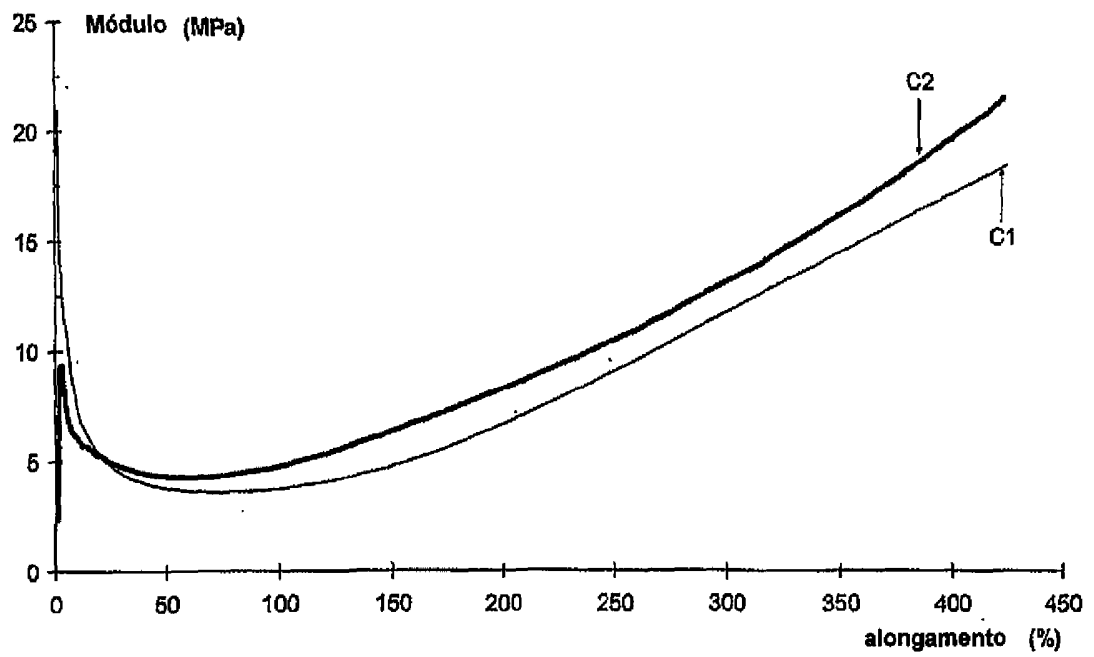
carcaça, os talões, os protetores, as câmaras de ar, as borrachas internas estanques para pneus sem câmara, as borrachas internas de reforço dos flancos e outras borrachas destinadas a suportar a carga em caso de rodagem no plano dos pneumáticos.

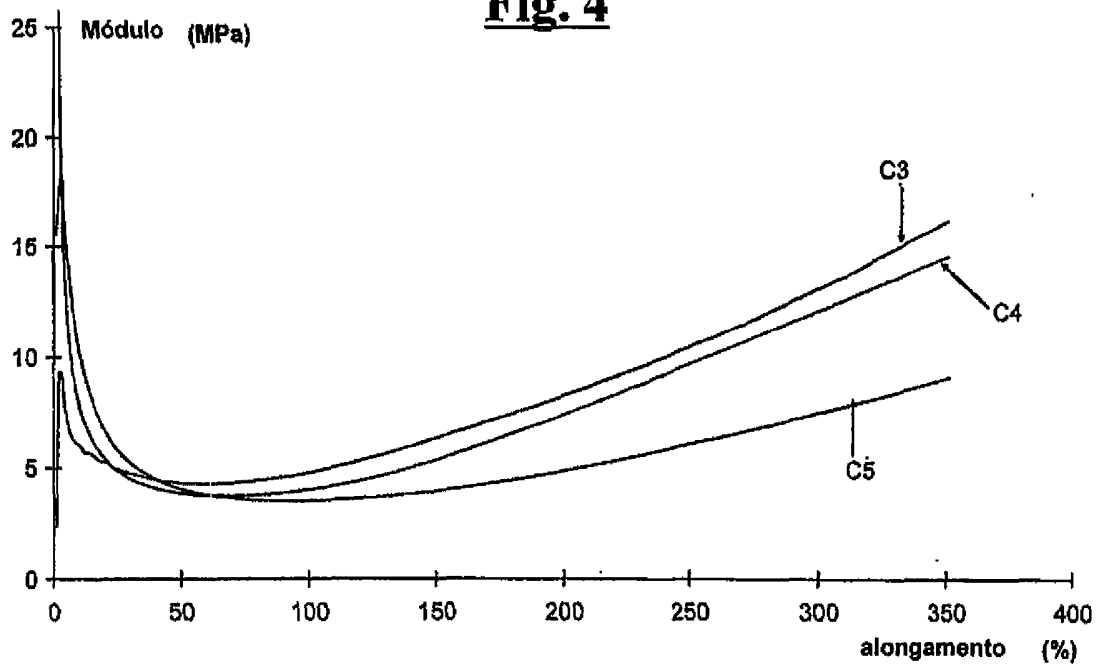
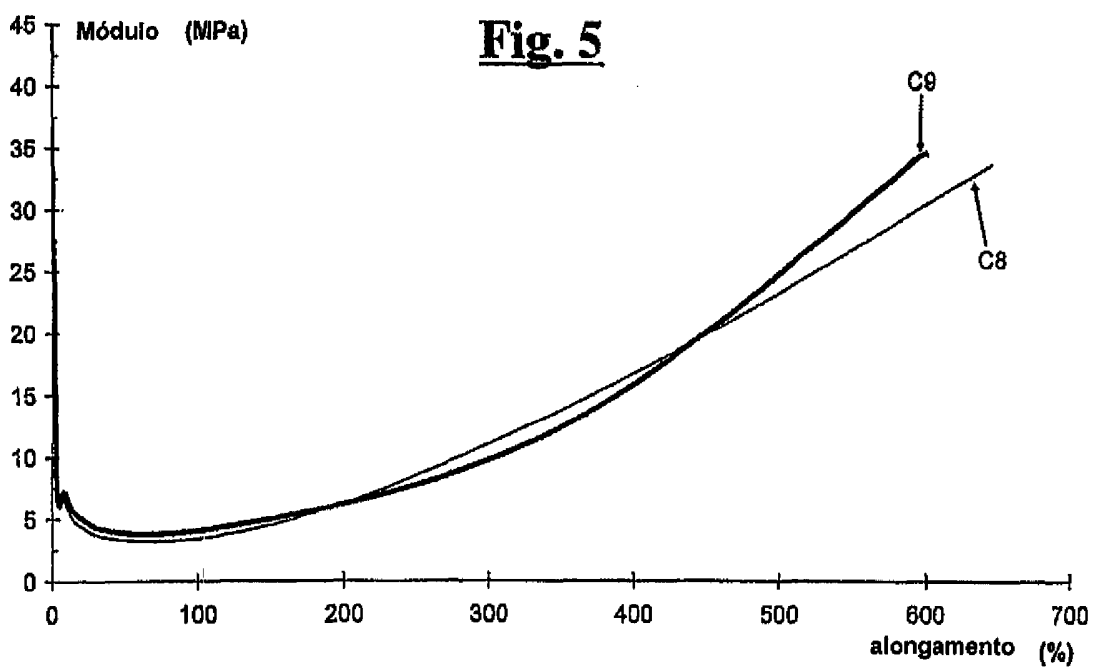
**Fig. 1**



**Fig. 2**



**Fig. 3**

**Fig. 4****Fig. 5**

RESUMO

“COMPOSIÇÃO DE BORRACHA, MISTURA PADRÃO, PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE BORRACHA E DE UMA MISTURA PADRÃO, UTILIZAÇÃO DE UMA MISTURA PADRÃO, ARTIGO OU PRODUTO SEMI-ACABADO, E, PNEUMÁTICO”

Composição de borracha à base de pelo menos um elastômero diênico, uma carga polímero a título de carga de reforço, um agente de copulação assegurando a ligação entre a carga polímero e o elastômero, caracterizada em que a referida carga polímero comporta nanopartículas de polivinilaromático (“PVAR”) portador de uma função notada Z de fórmula  $\equiv \text{Si} - \text{X}$ , X representando um grupo hidroxila ou hidrolisável. O PVAR é notadamente um copolímero de estireno, etilvinilbenzeno, divinilbenzeno e (met) acrilato de trimetoxissililpropila, se apresentando sob forma de nanoesferas cujo diâmetro está compreendido entre 10 e 100 nm. Esta carga polímero, graças a uma densidade muito baixa, permite diminuir o peso das composições da invenção, sem degradação de reforço e com uma redução notável da histerese. Processo de obtenção de uma tal composição. Mistura padrão compreendendo pelo menos um elastômero diênico e uma tal carga polímero, e processo de obtenção de uma tal mistura padrão. Utilização de uma tal composição de borracha para a fabricação de artigos de borracha, particularmente pneumáticos ou de produtos semi-acabados de borracha destinados a estes pneumáticos.