



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

(11) PI 0505588-1 B1

(22) Data do Depósito: 19/12/2005

(45) Data de Concessão: 07/06/2016



(54) Título: PROCESSO DE TRATAMENTO DE UM CORDÃO DE FIBRA ARAMIDA

(51) Int.Cl.: D06M 15/55; C08L 63/00

(30) Prioridade Unionista: 30/12/2004 US 60/640.816

(73) Titular(es): VEYANCE TECHNOLOGIES, INC.

(72) Inventor(es): RAMON JOSEPH DIMASCIO II, ROBERT CHARLES SCHISLER

“PROCESSO DE TRATAMENTO DE UM CORDÃO DE FIBRA ARAMIDA”

REFERÊNCIA CRUZADA A PEDIDO DE PATENTE RELACIONADO

Este documento de patente reivindica o benefício da data de depósito de pedido de patente US Provisório No. 5 60/640 816 intitulado “Tratamento de Cordão Aramida” e depositado em 30 de dezembro de 2004. A inteira descrição de pedido de patente US Provisório No. 60/640 816 é incorporada neste documento de patente por referência.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

10 CAMPO DA INVENÇÃO

Esta invenção refere-se ao tratamento de cordões têxteis para uso como reforços de tensão em produtos elásticos, e mais particularmente, ao tratamento de cordões aramida para tais usos.

15 DESCRIÇÃO DA TÉCNICA RELACIONADA

Cordão têxtil tem sido usado há muito tempo como um material de reforço de tensão para reforço de vários produtos elastoméricos, por exemplo, correias de transmissão de energia, correias transportadoras, mangueiras, pneus e semelhantes. De modo a servir como reforço, o cordão têxtil tipicamente é embutido no particular material elastomérico. E, dependendo do particular uso final do elastômero reforçado, freqüentemente o cordão é tratado antes de ser embutido no elastômero de modo a aperfeiçoar qualquer uma de um número 20 de desejadas propriedades, por exemplo, adesão de cordão a elastômero, inibição de degradação têxtil - filamento, e flexibilidade.

Vários tratamentos foram propostos para tratamento de cordão aramida que é para ser usado em reforço de um produto elastomérico (isto é, um produto de borracha). Especificamente, um tratamento propõe tratar o cordão com um líquido adesivo de borracha de látex - formalina - resorcinol ("RFL"). Embora a performance de curvatura de cordões tratados com soluções de RFL seja boa, existe uma tendência de bordas de corte esfiaparem-se durante fabricação e operação de correia. Em adição, tomada de umidade pode ser um problema devido a incompleta impregnação do cordão devido à evaporação do carreador água o que pode conduzir a vácuos e áreas não-tratadas de cordão. Tomada de umidade tem o potencial de conduzir a instabilidade dimensional em certos tipos de fibras como aramida. Uma outra abordagem requer pré-tratamento do cordão com uma solução de isocianato ou uma solução epóxi baseada em água, e então tratando o cordão pré-tratado com um líquido RFL. Embora esta metodologia tenda a aperfeiçoar uma resistência de cordão a esfiapar, ela resulta em uma indesejável redução em resistência de fadiga de dobramento. Soluções de epóxi e soluções de isocianato também podem conduzir a indesejada tomada de umidade após tratamento.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção é endereçada a limitações e desvantagens descritas acima através do emprego de seletas combinações de materiais componentes que são 100% reativos. As composições e processos de tratamento da invenção resultam em aperfeiçoada penetração de cordão e uniformidade de tratamento, incluindo menos vácuos de tratamento. As compo-

sições e processos também resultam em cordão aramida tratado que tem aperfeiçoada estabilidade dimensional, retardo de umidade, resistência a esfiapar, e capacidade de corte. Isto é obtido através do fornecimento de uma composição e processo de tratamento que incluem uma resina de epóxi líquida baseada em bisfenol A e/ou baseada em bisfenol F, um diluente reativo, e um agente de cura. A composição e processo também podem incluir um aduto de funcionalidade epóxi modificado com elastômero e/ou um aduto de resina de epóxi modificado com elastômero.

DESCRIÇÃO DETALHADA DE MODALIDADES DA INVENÇÃO

Como aqui usado, o termo "phr" significa partes em peso por cem partes em peso de resina. O termo "resina", como usado na definição de phr acima, significa a resina de epóxi líquida e, se usado, o diluente reativo, o aduto de funcionalidade epóxi modificado com elastômero, e o aduto de resina de epóxi modificado com elastômero. Em adição, como aqui usados, os termos "cordão de fibra aramida" e "cordão aramida" referem-se a cordão no qual pelo menos uma das fibras, ou fios, é uma aramida (isto é, uma poliamida altamente aromática).

A composição de tratamento da invenção pode incluir uma resina de epóxi líquida baseada em bisfenol A e/ou baseada em bisfenol F, um diluente reativo, e um agente de cura. Se desejado, a composição de tratamento também pode incluir um aduto de funcionalidade epóxi modificado com elastômero e/ou um aduto de resina de epóxi modificado com elastômero.

A resina de epóxi líquida pode ser uma ou mais resinas de epóxi líquidas baseadas em bisfenol A, umas ou mais resinas de epóxi líquidas baseadas em bisfenol F, ou suas combinações. Exemplos de uma resina de epóxi líquida derivada de bisfenol A / epicloroidrina incluem EPONTM Resin 828 da Resolution Performance Products LLC de Houston, Texas, e D.E.R. 331 da The Dow Chemical Company de Midland, Michigan. Um exemplo de uma resina de epóxi derivada de bisfenol F / epicloroidrina é EPONTM Resin 863 da Resolution Performance Products LLC. Se desejado, a resina ou resinas de epóxi líquida podem estar presentes em uma quantidade de cerca de 40 a cerca de 90 phr, vantajosamente de cerca de 60 a cerca de 80 phr.

O componente agente de cura para uso na formação de composição de tratamento de cordão pode incluir uma ou mais poliamidas, poliaminas, e/ou amidoaminas. Exemplos de tais poliamidas incluem Ancamide[®] 910 da Air Products and Chemicals, Inc. de Allentown, Pennsylvania e EPI-CURETM Curing Agent 3140 da Resolution Performance Products LLC. Um exemplo de uma poliamina apropriada é EPI-CURETM Curing Agent 3164 da Resolution Performance Products LLC. E exemplos de tais amidoaminas incluem EPI-CURETM Curing Agent 3010, 3055, e 3061, todos da Resolution Performance Products LLC, e AncamideTM 2447 da Air Products and Chemicals, Inc. Se desejado, o agente ou agentes de cura podem estar presentes em uma quantidade de cerca de 0,6 a cerca de 1,5 vezes a quantidade estequiométrica, como determinada usando o processo de peso equivalente de amina-H (AHEW) / peso equivalente de

epóxico (EEW), vantajosamente de cerca de 0,7 a cerca de vez a quantidade estequiométrica. O processo AHEW/EEW é descrito: (1) em um documento da Air Products intitulado *Calculating Stoichiometry Ratios for Epoxy Curing Agents and Resins*, ainda identificado pelo aviso "Air Products and Chemicals, Inc., 2003 (23202)"; e (2) na página 7 de um documento da Dow Chemical intitulado *Dow Liquid Epoxy Resins* publicado em janeiro de 1999 (Form No. 296-00224-0199 WC+M). Ambos documentos são incorporados neste documento de patente por referência.

Em modalidades da invenção que incluem um diluente reativo, o diluente reativo pode ser um ou mais glicidil éteres, um ou mais glicidil ésteres, ou uma combinação dos mesmos. Exemplos de tais éteres incluem butil glicidil éter, cresil glicidil éter, 2-etil hexil glicidil éter, um poliglicidil éter de um poliol alifático, e um poliglicidil éter de óleo de mamona (castor). Um exemplo de um glicidil éster é um glicidil éster de um ácido monocarboxílico saturado sintético. Exemplos de específicos glicidil éteres incluem HELOXY™ Modifier 8 e Modifier 116 da Resolution Performance Products LLC, assim como Epodil® 746 e 748 de Air Products and Chemicals, Inc. Um exemplo de um particular glicidil éster é CARDURA™ Resin E-10P da Resolution Performance Products LLC. Se desejado, o diluente ou diluentes reativos podem estar presentes em uma quantidade de cerca de 0 a cerca de 40 phr, vantajosamente de cerca de 10 a cerca 30 phr.

Se desejado, uma composição ou composições de uma ou mais resinas de epóxi líquidas que já foram combinadas

com um ou mais diluentes reativos podem ser usadas - tanto em lugar de, ou em adição a, uma ou mais resinas de epóxi líquidas separadas e diluentes reativos. Exemplos de tais resinas de epóxi líquidas modificadas com diluente incluem

5 EPON Resin 8132 (uma resina de epóxi baseada em bisfenol A diluída com um alquil glicidil éter) da Resolution Performance Products LLC, D.E.R. 324 (uma resina de epóxi líquida baseada em bisfenol A modificada com glicidil éter de cadeia alifática C₁₂₋₁₄) da The Dow Chemical Company, e D.E.R. 353

10 (uma resina de epóxi líquida baseada em bisfenol A/F modificada com glicidil éter de cadeia alifática C₁₂₋₁₄) também da The Dow Chemical Company.

Se desejado, um ou mais adutos de funcionalidade epóxi modificados com elastômero e/ou adutos de resina de

15 epóxi modificados com elastômero também podem ser usados para formar a composição de tratamento de cordão. Exemplos de adutos de funcionalidade epóxi modificados com elastômero incluem um produto de reação de um diglicidil éter de álcool neopentílico e um elastômero de butadieno - acrilonitrila

20 terminado com carboxila (por exemplo, EPONTM Resin 58034 da Resolution Performance Products LLC), um produto de reação de um diglicidil éter de bisfenol A e um elastômero de butadieno - acrilonitrila terminado com carboxila (por exemplo, EPONTM Resin 58006 da Resolution Performance Products LLC),

25 um elastômero de butadieno - acrilonitrila terminado com carboxila (por exemplo, CTBN-1300X8 e CTBN-1300X13 da Noveon, Inc. de Cleveland, Ohio), e um elastômero de butadieno - acrilonitrila terminado com amina (por exemplo, ATBN-1300X16

e ATBN-1300X42 da Noveon, Inc.). Um exemplo do aduto de resina de epóxi modificado com elastômero é um aduto de uma resina de epóxi baseada em bisfenol F e um elastômero de butadieno - acrilonitrila terminado com carboxila (por exemplo, EPONTM Resin 58003 da Resolution Performance Products LLC). Se desejado, o aduto ou adutos podem estar presentes em uma quantidade de cerca de 0 a cerca de 30 phr, vantajosamente de cerca de 10 a cerca de 25 phr.

As composições de tratamento podem ser fabricadas usando-se qualquer processo apropriado e equipamento. Por exemplo, os componentes da composição de tratamento podem ser misturados em um tanque, cesto, ou tambor de aço apropriadamente dimensionado, em temperatura ambiente. Em adição, os materiais componentes podem ser adicionados em qualquer ordem. Por exemplo, se uma resina de epóxi líquida, um diluente reativo, um aduto modificado com elastômero, e um agente de cura são usados, a resina e diluente podem ser misturados juntos, seguido pela adição e mistura do aduto, seguido pela adição e mistura do agente de cura.

Vantajosamente, o cordão de aramida é aquecido antes de ser tratado com a particular composição de tratamento. Qualquer apropriado processo de aquecimento e aparelhagem podem ser usados, por exemplo, uma câmara de secagem ou um forno. O cordão pode ser aquecido a uma temperatura de cerca de 110 a cerca de 120°C por um período de cerca de 12 a cerca de 24 horas.

O cordão aquecido então pode ser tratado com a composição usando quaisquer processos e equipamento apropri-

ados. Por exemplo, o cordão pode ser tratado usando uma montagem de unidade de imersão em larga escala convencional ou uma montagem de pultrusão ("pultrusion") convencional. Então, se necessário, qualquer excesso de composição de tratamento pode ser removido do cordão usando qualquer técnica convencional. Por exemplo, composição de excesso pode ser removida esfregando o cordão tratado. Ou o cordão tratado pode ser puxado através de um orifício, com o tamanho de orifício vantajosamente determinado baseado nas dimensões de cordão e o desejado nível de retenção de epóxi. O cordão então pode ser secado a um forno ou câmara de secagem apropriada a uma temperatura de cerca de 100 a cerca de 150°C por um período de cerca de 10 a cerca de 30 minutos.

Qualquer produto ou produtos apropriados então podem ser fabricados usando o cordão aramida tratado, de acordo com a(s) particular(es) técnica(s) de fabricação para cada tal produto, como é conhecido por aqueles versados na técnica. Exemplos de produtos à base de borracha que podem incluir o cordão de aramida tratado são componentes de correia de transmissão de energia, correias de transmissão de energia, componentes de pneu, pneus, componentes de mangueira, mangueiras, componentes de correia transportadora, correias transportadoras, e recipientes de borracha.

EXEMPLO

Comprimentos de cordão aramida de Kevlar® foram tratados e testados como descrito abaixo.

Amostras controle (designadas pela letra "A" nas Tabelas I e II) foram preparadas através de tratamento de

comprimentos de cordão de Kevlar® usando os ingredientes quantidades listados na Tabela I, sob o título Amostra A. O tratamento incluiu duas etapas principais, como se segue. Na primeira etapa de tratamento, comprimentos de cordão de Kevlar® foram tratados com uma dispersão aquosa contendo cerca de 5% em peso de poliamida e cerca de 1% de epóxi, como indicado na Tabela I. Na segunda etapa de tratamento, os comprimentos de cordão tratado com poliamida / epóxi foram ainda tratados com um líquido RFL.

10 Outras amostras de teste (designadas pelas letras "B" até "H" nas Tabelas I e II) foram preparadas através de tratamento de comprimentos de cordão de Kevlar® com uma das composições de tratamento identificadas sob os títulos B até H na Tabela I. Cada uma das composições de tratamento foi preparada através de pesagem, combinação e mistura de particulares ingredientes em um becher de laboratório de 200 mL em temperatura ambiente. Antes do contato com uma particular composição de tratamento, os correspondentes comprimentos de cordão de aramida foram aquecidos a uma temperatura de cerca de 107°C por cerca de 24 horas. Os comprimentos de cordão de aramida aquecidos foram então imersos manualmente na particular composição de tratamento, puxados através de um orifício de borracha tendo um diâmetro de 2 mm, e esfregados a mão com um guardanapo de papel limpo para remoção de excesso de composição. Os comprimentos tratados de cordão então foram aquecidos em um forno de secagem a cerca de 150°C por cerca de 8 minutos, desta forma curando a composição de tratamento.

Uns poucos dos cordões tratados resultantes de cada um dos oito tratamentos diferentes (A até H) foram então parcialmente embutidos, cada um em seu respectivo próprio bloco de borracha de nitrila hidrogenada ("HNBR"). Cada bloco foi subsequentemente curado a cerca de 170°C por cerca de 20 minutos, em preparação para realização de testes de adesão, interação, e flexibilidade identificados na Tabela II.

Com referência a Tabela II, o teste de adesão foi realizado usando um processo de bloco-H, substancialmente como descrito em ASTM D4776-98. O teste de interação epóxi / HNBR foi realizado através de inspeção visual de cordão tratado uma vez ele tenha sido puxado fora do bloco-H. Os resultados de teste representam uma observação visual de cobertura de borracha sobre a superfície de cordão. O numeral 1 representa cerca de 0% de cobertura de borracha, 2 representa cerca de 50% de cobertura de borracha, e 3 representa mais que cerca de 90% de cobertura de borracha sobre a superfície de cordão. A flexibilidade de cordão tratado foi medida por observação visual. Especificamente, cada cordão tratado foi dobrado ao redor de uma fixação cilíndrica tendo um diâmetro de cerca de uma polegada, e foi feita uma observação visual da quantidade de rachadura, se alguma, da composição de tratamento sobre o cordão. Para este teste particular, o numeral 1 indica que a amostra não mostrou rachadura visual e foi altamente flexível, 2 representa alguma rachadura visual e um moderado grau de flexibilidade, e 3 representa um alto nível de rachadura e relativa inflexibilidade ou rigidez.

Todos os outros testes realizados e apresentados na Tabela II (carga max, resistência de ruptura, carga em alongação especificada ("LASE"), energia para ponto de ruptura, rigidez e módulo) foram realizados substancialmente de acordo com ASTM D 2256-97.

Com referência a Tabela II, os comprimentos de cordão aramida de Kevlar® tratados de acordo com a invenção (resultando em cordões tratados de Amostra B-H) produziram resultados genericamente comparáveis com aqueles dos comprimentos de cordão de Kevlar® que receberam o tratamento controle (resultando em cordões tratados de Amostra A).

TABELA I

Descrição	Amostras							
	A(Controle)	B	C	D	E	F	G	H
Água	100							
Resina de epóxi ¹	2,5							
Terpolímero de poliamida (10% em peso), dispersão aq. ²	110							
NaOH (30%)	0,1							
Resina ³ de epóxi líquida modificada com glicidil-éter de cadeia alifática		80	80	80		80	80	

C ₁₂₋₁₄ à base de bisfenol A								
Resina ⁴ de epóxi líquida à base de bisfenol A/F modificada com glicidil-éter de cadeia alifática C ₁₂₋₁₄		0	0		80		0	
resina ⁵ de epóxi líquida derivada de bisfenol A/epicloroidrina		0	0				0	66,4
2-etil hexil glicidil éter ⁶		20	0	20	20		5	
alquil glicidil C ₁₂₋₁₄ -éter ⁷		0	0				0	33,6
Aduto formado a partir de reação de diglicidil éter de neopen-til glicol e borracha CTBN ⁸		0	20			20	15	
Copolímero ⁹ lí- quido reativo de ATBN								25
amidoamina ali- fática ¹⁰		0	25,1	19,5	19,93	18,55	0	

Poliamina oligo- mérica ¹¹		126,5	16,4				122	115
Poliamida ¹²		0	0	29	29,95	27,83	0	

¹ Denecol EX313 da Nagase Chemicals Ltd.

² Genton 310 da General Plastics Corporation

³ D.E.R. 324 da The Dow Chemical Company

⁴ D.E.R. 353 da The Dow Chemical Company

5 ⁵ EPONTM Resin 828 da Resolution Performance Products LLC

⁶ HELOXYTM Modifier 116 da Resolution Performance Products LLC

10 ⁷ HELOXYTM Modifier 8 da Resolution Performance Products LLC

⁸ EPONTM Resin No. 58034 da Resolution Performance Products LLC

⁹ Hycar[®] ATBN 1300 X16 da Noveno, Inc.

15 ¹⁰ EPI-CURETM Curing Agent No. 3061 da Resolution Performance Products LLC

¹¹ EPI-CURETM Curing agent No. 3164 da Resolution Performance Products LLC

¹² Ancamide[®] 910 da Air Products and Chemicals, Inc.

20 TABELA II

Descrição	A	B	C	D	E	F	G	H
	(controle)							
Adesão, média	713	352	635	793	650	674	391	240
Interação epóxi /	3	1	3	2	2	2	1	1

HNBR								
Flexibilidade	1	1,25	1,5	3	2	2	1,25	1,25
Carga Máx. (N)	5235	5645	4817	5514	5757	5514	5875	5812
Resistência de Ruptura (N)	5235	4793	4164	5514	5757	5348	5875	4369
LASE @ 1% (N)	309	786	224	297	417	506	824	739
LASE @ 3% (N)	2508	3686	2251	2466	3255	3361	3536	3446
LASE @ 5% (N)				3666				1248
Energia para Pt de ruptura (J)	27	28	26	35	28	26	31	32
Rigidez (Mpa)	27	26	16	36	22	20	28	32
Módulo @ 0,05 & 0,1 de BRK (Mpa)	19,972	24,1	12,5	23,3	20,3	19,0	23,8	25,8
		23	98	50	47	66	76	53

Embora a presente invenção tenha sido ilustrada pela descrição de modalidades, e embora as modalidades ilustrativas tenham sido descritas em considerável detalhe, não é intenção dos inventores restringir ou de qualquer maneira

5 limitar o escopo das reivindicações apostas a tal detalhe. Adicionais vantagens e modificações facilmente surgirão para aqueles versados na técnica. A invenção em seus aspectos mais amplos por isso não é limitada aos específicos detalhes, processos e aparelhagens representativas, e exemplos

10 ilustrativos mostrados e descritos. Da mesma maneira, podem ser feitas partidas de tais detalhes sem fugir do espírito ou escopo do conceito inventivo geral do inventor.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de tratamento de um cordão de fibra aramida **CARACTERIZADO** por incluir a etapa de:

colocar em contato o cordão de fibra aramida com
5 uma composição resultante da combinação de:

uma resina de epóxi líquida selecionada do grupo consistindo em uma resina de epóxi líquida a base de bisfenol A, uma resina de epóxi líquida a base de bisfenol F, e suas combinações;

10 um diluente reativo selecionado do grupo consistindo em um glicidil éter, um glicidil éster e suas combinações; e

um agente de cura selecionado do grupo consistindo em uma poliamida, uma poliamina, uma amidoamina e suas combinações,
15

desta forma formando um cordão de fibra aramida tratado, o cordão de fibra aramida tratado incluindo pelo menos uma porção da composição.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1,
20 **CARACTERIZADO** pelo fato da resina de epóxi líquida estar presente em uma quantidade de 40 a 90 phr.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato da resina de epóxi líquida estar presente em uma quantidade de 60 a 80 phr.

25 4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato do diluente reativo estar presente em uma quantidade de 10 a 30 phr.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato do agente de cura estar presente em uma quantidade de 0,6 a 1,5 vezes a quantidade estequiométrica, como determinada usando o processo de peso equivalente de amina-H (AHEW)/peso equivalente de epóxido (EEW).

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato da composição ainda incluir um componente selecionado do grupo consistindo em um aduto de funcionalidade epóxi modificado com elastômero, um aduto de resina de epóxi modificado com elastômero e suas combinações; e onde o aduto de funcionalidade epóxi modificado com elastômero é selecionado a partir do grupo consistindo em um produto de reação de um diglicidil éter de álcool neopentílico e um elastômero de butadieno - acrilonitrila terminado com carboxila, um produto de reação de um diglicidil éter de bisfenol A e um elastômero de butadieno - acrilonitrila terminado com carboxila, um elastômero de butadieno - acrilonitrila terminado com carboxila, um elastômero de butadieno - acrilonitrila terminado com amina, e suas combinações; e o aduto de resina de epóxi modificado com elastômero é um aduto de uma resina de epóxi à base de bisfenol F e um elastômero de butadieno - acrilonitrila terminado com carboxila.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato da porção da composição ser curada.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato do cordão de fibra aramida ser aquecido antes da etapa de contato.

9. Produto de borracha compreendendo um cordão de fibra aramida **CARACTERIZADO** por ser tratado conforme o processo descrito na reivindicação 1.

RESUMO

"PROCESSO DE TRATAMENTO DE UM CORDÃO DE FIBRA ARAMIDA"

Uma composição e processo para tratamento de um cordão aramida que incluem uma resina de epóxi líquida a base de bisfenol A e/ou a base de bisfenol F, um diluente reativo, e um agente de cura. A composição e processo também podem incluir um aduto de funcionalidade epóxi modificado com elastômero e/ou um aduto de resina de epóxi modificado com elastômero.