



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) BR 112014009912-0 B1**



**(22) Data do Depósito:** 26/10/2012

**(45) Data de Concessão:** 26/10/2021

**(54) Título:** MISTURA-PADRÃO DE BORRACHA MODIFICADA, PROCESSO DE PREPARAÇÃO DA MISTURA-PADRÃO DE BORRACHA MODIFICADA, COMPOSIÇÃO DE BORRACHA, PROCESSO DE PREPARAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE BORRACHA E BORRACHA VULCANIZADA

**(51) Int.Cl.:** C08L 9/06; C08L 9/08; C08L 21/00; C08L 21/02; C08J 3/28; (...).

**(30) Prioridade Unionista:** 03/07/2012 CN 2012102292749; 03/07/2012 CN 2012102295164; 03/07/2012 CN 2012102295107; 26/10/2011 CN 2011103305614; 26/10/2011 CN 2011103306049.

**(73) Titular(es):** CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION; BEIJING RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION.

**(72) Inventor(es):** JINLIANG QIAO; YUEXIN CONG; XIAOHONG ZHANG; YING LI; JIANMING GAO; QIANMIN ZHANG; ZHIHAI SONG; YANLING SUN; JINMEI LAI; PEIJUN SONG; CHUANLUN CAI; GUOXUN ZHAO; HONGBIN ZHANG; GUICUN QI; YA WANG; BINGHAI LI.

**(86) Pedido PCT:** PCT CN2012083574 de 26/10/2012

**(87) Publicação PCT:** WO 2013/060288 de 02/05/2013

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 25/04/2014

**(57) Resumo:** MISTURA-PADRÃO DE BORRACHA MODIFICADA, PROCESSO DE PREPARAÇÃO DA MISTURA-PADRÃO DE BORRACHA MODIFICADA, COMPOSIÇÃO DE BORRACHA, PROCESSO DE PREPARAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE BORRACHA E BORRACHA VULCANIZADA. O presente pedido de patente refere-se a uma mistura-padrão de borracha modificada, a uma composição preparada com a mesma e borracha vulcanizada e método de preparação da mesma. A borracha modificada componente compreende borracha não reticulada e partículas de borracha tendo estrutura reticulada dispersas nela, sendo que as partículas de borracha tendo estrutura reticulada são partículas de borracha sintética e/ou partículas de borracha natural tendo um tamanho médio de partícula de 20-500 nm e um teor de gel maior ou igual a 60% em peso, e sendo que a borracha não reticulada é uma borracha de estireno/butadieno. A razão ponderal das partículas de borracha tendo estrutura reticulada para a borracha não reticulada é maior que 20:80 e menor ou igual a 80:20. A composição de borracha compreende uma mistura de borracha modificada componente e borrachabase, na qual a mistura-padrão de borracha modificada está presente numa quantidade de 1 a 70 partes em peso por 100 partes em peso da borracha-base. A borracha vulcanizada da composição de borracha não tem apenas baixa resistência ao rolamento e excelente resistência (...).

"MISTURA-PADRÃO DE BORRACHA MODIFICADA, PROCESSO DE PREPARAÇÃO DA MISTURA-PADRÃO DE BORRACHA MODIFICADA, COMPOSIÇÃO DE BORRACHA, PROCESSO DE PREPARAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE BORRACHA E BORRACHA VULCANIZADA"

#### Campo técnico

[001] De modo geral, a presente invenção refere-se ao campo de borracha, e especificamente, a uma mistura-padrão de borracha modificada e ao seu processo de preparação, a uma composição de borracha preparada pela mistura-padrão de borracha modificada e ao seu processo de preparação, e a uma borracha vulcanizada.

#### Histórico

[002] Na vida moderna, o automóvel vem se tornando gradualmente uma ferramenta indispensável. Entretanto, a energia do automóvel deriva substancialmente do petróleo fóssil que é limitado. Ao mesmo tempo, o rápido desenvolvimento da indústria automobilística enfrenta também a pressão de reduzir a emissão de dióxido de carbono. Portanto, a demanda de reduzir consumo de combustível de veículo está se tornando mais e mais urgente. Reduzindo o consumo de combustível, não apenas reduz o custo operacional do automóvel, mas também a emissão de dióxido de carbono, e se pode aliviar a tensão de recurso de petróleo. Além dos fatores de design de automóveis, a resistência ao rolamento de pneu também é um fator importante que influencia o consumo de combustível de veículo. O consumo de combustível causado pela resistência ao rolamento de pneu compreende de 14-17% do consumo total de combustível de veículo. De modo geral, acredita-se que se pode reduzir o consumo de combustível em 1-2% por redução de 10% em resistência ao rolamento de pneu.

Assim, considera-se a redução da resistência ao rolamento de pneu como uma das mais importantes medidas para reduzir consumo de combustível.

[003] Entretanto, na pesquisa para reduzir a resistência ao rolamento de material de borracha de pneu (principalmente borracha de banda de rodagem) foram encontrados problemas complexos, isto é, o chamado problema do "triângulo mágico" no qual resistência ao rolamento, resistência à derrapagem úmida e ao desgaste se limitam mutuamente. Aumentar simplesmente a quantidade de amolecedor pode melhorar a resistência à derrapagem úmida do pneu, mas diminui a resistência ao desgaste e aumenta a resistência ao rolamento. Aumentar a quantidade de carga de reforço (negro de fumo ou sílica) pode reduzir até certo ponto a resistência ao rolamento, mas a carga de reforço é difícil de ser dispersada uniformemente na borracha o que pode levar à deterioração da resistência à derrapagem úmida. O aumento da quantidade de agente de vulcanização (isto é, o aumento da densidade de reticulação) leva ao mesmo efeito obtido com o aumento da carga de reforço, isto é, reduz a resistência ao rolamento e deteriora a resistência à derrapagem úmida. A fim de atingir o balanço das três propriedades acima, além da tentativa de otimizar os designs de estrutura de pneu, realizaram-se amplos estudos em todo o mundo a respeito da formulação de borracha (principalmente borracha de banda de rodagem). De um lado, concentram-se esforços em sintetizar matérias-primas de borracha apropriadas tais como borracha de estireno/butadieno polimerizada em solução (SSBR), trans-poli(isopreno) (TPI), borracha de estireno/isopreno/butadieno (SIBR), borracha de elevado teor de vinil butadieno (HVBR), etc. De outro lado,

foram realizados esforços para encontrar modificadores e formulações práticas com melhores desempenhos abrangentes. Atingiram-se alguns progressos na pesquisa de formulação. Exemplos representativos incluem a combinação de borracha de estireno/butadieno polimerizada em solução (SSBR), etc., com negro de fumo e sílica ou sistema de negro de fumo de inversão. Este sistema caracteriza-se por formulação principal substancialmente fixa com apenas carga de reforço variável, e por simplicidade de industrialização. As desvantagens deste sistema residem no fato de que são exigidos mais agentes de acoplamento de silano e carga de equipamento pesada durante o processo de composição, e a resistência ao desgaste da borracha vulcanizada não é satisfatória.

[004] Os géis de borracha produzidos por processo de polimerização direto ou por processo de reticulação química usando peróxidos pode melhorar as propriedades de borracha vulcanizada se formulados apropriadamente. Por exemplo, a patente europeia EP405216 e a patente alemã DE4220563 relatam, respectivamente, que a resistência ao desgaste e aumento de temperatura por fadiga da borracha vulcanizada melhoraram adicionando, respectivamente, gel de borracha de neoprene ou gel de borracha de butadieno na composição de borracha. Entretanto a resistência à derrapagem úmida diminui.

[005] Portanto, muitas patentes começaram a melhorar as propriedades de borracha vulcanizada usando gel de borracha modificada. Por exemplo, um gel de borracha de butadieno modificada na superfície e gel de borracha de estireno/butadieno foi usado na patente U.S. nº 6.184.296, as

partículas de látex no gel tem um índice de intumescimento de 4-5, e um tamanho de partícula de 60-450 nm. Como resultado, reduziu-se a resistência ao rolamento da borracha vulcanizada do sistema de formulação de borracha natural (NR) sem qualquer deterioração em propriedades de resistência.

[006] Na patente U.S. nº 6.133.364, enxertou-se cloro-metil-estireno na superfície de gel de borracha de estireno/butadieno, e depois se usou o gel de borracha modificada num sistema de formulação de NR. Como resultado, reduziu-se a resistência ao rolamento da borracha vulcanizada e se melhorou a resistência à derrapagem úmida.

[007] Na patente U.S. nº 6.207.757, usou-se um gel de borracha de estireno/butadieno modificada com cloro-metil-estireno para atingir o efeito de diminuir a resistência ao rolamento da borracha vulcanizada em sistema de formulação de NR, enquanto melhorar a aderência úmida e manter a longevidade de pneu.

[008] Na patente U.S. nº 6.242.534, usaram-se géis de borracha de estireno/butadieno contendo respectivamente grupo carboxilato e grupo amino juntos num sistema de formulação de NR. Reduziu-se a resistência ao rolamento do sistema de borracha vulcanizada e se melhorou a resistência à derrapagem úmida, ao mesmo tempo em que se aumentou significativamente a tensão num dado alongamento.

[009] Na patente europeia EP1431075 usou-se um gel de borracha de estireno/butadieno e um amido plastificado para melhorar as propriedades de um sistema de sílica compreendendo uma combinação de borracha de estireno/butadieno (SBR) e borracha de butadieno (BR). Como resultado, melhorou-se a resistência ao desgaste, reduziu-se

a resistência ao rolamento, e a densidade relativa da borracha vulcanizada foi baixa.

[010] Na patente U.S. nº 6.699.935, usou-se gel de borracha de estireno/butadieno modificada por copolimerização para conferir baixa resistência ao rolamento bem como excelente resistência à derrapagem úmida e resistência ao desgaste no sistema de formulação de borracha de estireno/butadieno modificada.

[011] Todos os géis de borrachas mencionados nas referências de patentes acima descritas são todos reticulados por processos de reticulação química requerendo tanto monômeros de reticulação caros como elevado consumo de energia, e principalmente relacionando-se ao sistema de formulação de borracha natural ou sistema de sílica do sistema de formulação de borracha de estireno/butadieno modificada. O que importa é que melhoramentos simultâneos em resistência ao rolamento, resistência à derrapagem úmida e resistência ao desgaste podem ser obtidos apenas após o gel de borracha reticulado ter sido modificado. Embora algumas destas patentes divulguem o tamanho de partícula dos géis de borracha, nenhuma delas divulga se uma dispersão com tamanho de partícula principal inicial pode ou não ser concebida e se um efeito de modificação via o gel de borracha em escala nanométrica pode ou não ser realmente atingido quando estes géis de borracha se dispersam na borracha vulcanizada.

#### Divulgação da invenção

[012] Concentrando-se nos problemas apresentados na técnica, um dos objetivos da presente invenção é prover uma mistura-padrão de borracha modificada, também referida como componente de borracha modificada. A borracha vulcanizada da

composição de borracha produzida a partir de tais misturas-padrão mostra não apenas baixa resistência ao rolamento e excelente resistência à derrapagem úmida, mas também excelente resistência ao desgaste, e assim pode ser usada como excelente borracha de banda de rodagem de pneu.

[013] Outro objetivo da presente invenção é prover um processo de preparação para a mistura-padrão de borracha modificada.

[014] Outro objetivo ainda da presente invenção é prover uma composição de borracha compreendendo a dita mistura-padrão de borracha modificada.

[015] O quarto objetivo da presente invenção é prover um processo de preparação para a dita composição de borracha.

[016] O quinto objetivo da presente invenção é prover uma borracha vulcanizada da dita composição de borracha.

[017] A presente invenção refere-se ainda às seguintes incorporações técnicas:

1. Mistura-padrão de borracha modificada compreendendo uma borracha não reticulada e partículas de borracha tendo estrutura reticulada dispersas nela, sendo que as partículas de borracha tendo estrutura reticulada são partículas de borracha sintética e/ou partículas de borracha natural com um tamanho médio de partícula de 20 a 500 nm, preferivelmente de 50 a 200 nm, mais preferivelmente de 70 a 200 nm, e um teor de gel maior ou igual a 60% em peso, preferivelmente maior ou igual a 75% em peso, e a borracha não reticulada é uma borracha de estireno/butadieno; e sendo que a relação em peso das partículas de borracha tendo estrutura reticulada para a borracha não reticulada é maior que 20:80 e menor ou igual a 80:20.

2. Mistura-padrão de borracha modificada, de acordo com a incorporação 1, caracterizada pelo fato de as partículas de borracha tendo estrutura reticulada serem uma ou mais selecionadas do grupo consistindo de partículas de borracha natural, partículas de borracha de estireno/butadieno, partículas de borracha de estireno/butadieno carboxilada, partículas de borracha de nitrila/butadieno, partículas de borracha de nitrila/butadieno carboxilada, partículas de borracha de cloropreno, partículas de borracha de polibutadieno, partículas de borracha de silicone, partículas de borracha acrílica, partículas de borracha de estireno/butadieno/vinil-piridina; preferivelmente uma ou mais selecionadas do grupo consistindo de partículas de borracha de nitrila/butadieno, partículas de borracha de estireno/butadieno/vinil-piridina, partículas de borracha de estireno/butadieno, partículas de borracha de estireno/butadieno carboxilada; mais preferivelmente uma ou mais selecionadas do grupo consistindo de partículas de borracha de estireno/butadieno/vinil-piridina, partículas de borracha de nitrila/butadieno; muito preferivelmente partículas de borracha de nitrila/butadieno.

3. Mistura-padrão de borracha modificada, de acordo com qualquer uma das incorporações 1 ou 2, caracterizada pelo fato de as partículas de borracha tendo estrutura reticulada serem de estrutura homogênea.

4. Mistura-padrão de borracha modificada, de acordo com qualquer uma das incorporações 1 a 3, caracterizada pelo fato de a relação em peso das partículas de borracha tendo estrutura reticulada para a borracha não reticulada ser de 30:70-80:20, preferivelmente de 40:60-80:20.

5. Mistura-padrão de borracha modificada, de acordo com qualquer uma das incorporações 1 a 4, caracterizada pelo fato dela ser obtida misturando os componentes compreendendo o látex de borracha não reticulada e um látex das partículas de borracha tendo estrutura reticulada homogênea e depois coagula-los, sendo que o látex das partículas de borracha tendo estrutura reticulada é um látex de borracha obtido por reticulação via radiação.

6. Processo de preparação da mistura-padrão de borracha modificada, conforme definida por qualquer uma das incorporações 1 a 5, caracterizado pelo fato de compreender as seguintes etapas: (1) submeter um látex de borracha sintética e/ou de borracha natural à reticulação via radiação e prover assim as partículas de borracha sintética e/ou de borracha natural no látex com uma estrutura reticulada, o dito teor de gel enquanto um tamanho médio de partícula é fixado na dita faixa de tamanho médio de partícula; (2) misturar até homogeneidade o látex reticulado via radiação acima da borracha sintética e/ou da borracha natural com um látex da borracha não reticulada de acordo com a dita relação em peso das partículas de borracha tendo estrutura reticulada para a borracha não reticulada; (3) coagular os látexes misturados acima para obter a dita mistura-padrão de borracha modificada.

7. Processo de preparação, de acordo com a incorporação 6, caracterizado pelo fato de o látex de borracha sintética e/ou de borracha natural ser um ou mais selecionados do grupo consistindo de látex de borracha natural, látex de borracha de estireno/butadieno, látex de borracha de estireno/butadieno carboxilada, látex de borracha de

nitrila/butadieno, látex de borracha de nitrila/butadieno carboxilada, látex de borracha de cloropreno, látex de borracha de polibutadieno, látex de borracha de silicone, látex de borracha acrílica, látex de borracha de estireno/butadieno/vinil-piridina; preferivelmente um ou mais selecionados do grupo consistindo de látex de borracha de nitrila/butadieno, látex de borracha de estireno/butadieno/vinil-piridina, látex de borracha de estireno/butadieno, látex de borracha de estireno/butadieno carboxilada; mais preferivelmente uma ou mais selecionadas do grupo consistindo de látex de borracha de estireno/butadieno/vinil-piridina, látex de borracha de nitrila/butadieno; muito preferivelmente látex de borracha de nitrila/butadieno.

8. Composição de borracha, caracterizada pelo fato de compreender uma mistura da mistura-padrão de borracha modificada conforme definida por qualquer uma das incorporações 1 a 5, e uma borracha-base, sendo que a mistura-padrão de borracha modificada está presente numa quantidade de 1 a 70 partes em peso, preferivelmente de 1 a 40 partes em peso e mais preferivelmente de 1 a 30 partes em peso por 100 partes em peso da borracha-base.

9. Composição de borracha, de acordo com a incorporação 8, caracterizada pelo fato de a borracha-base ser uma ou mais selecionadas do grupo consistindo de borracha natural, borracha natural modificada, borracha sintética, tal como uma ou mais selecionadas do grupo consistindo de borracha natural, solução de borracha de estireno/butadieno polimerizada ou seus produtos diluídos em óleo, uma emulsão de borracha de estireno/butadieno polimerizada ou seus

produtos diluídos em óleo e borracha de polibutadieno ou seus produtos diluídos em óleo; preferivelmente qualquer uma ou mais selecionadas do grupo consistindo de solução de borracha de estireno/butadieno polimerizada ou seus produtos diluídos em óleo, emulsão de borracha de estireno/butadieno polimerizada ou seus produtos diluídos em óleo e borracha de polibutadieno ou seus produtos diluídos em óleo.

10. Processo de preparação da composição de borracha, conforme definida por qualquer uma das incorporações 8 ou 9, caracterizado pelo fato de compreender uma etapa de combinar a mistura-padrão de borracha modificada e a borracha-base nas ditas quantidades para obter uma composição de borracha.

11. Processo de preparação, de acordo com a incorporação 10, caracterizado pelo fato de o processo de preparação da mistura-padrão de borracha modificada compreender as seguintes etapas: (1) submeter um látex de borracha sintética e/ou de borracha natural à reticulação via radiação e prover assim as partículas de borracha sintética e/ou de borracha natural no látex com uma estrutura reticulada, o dito teor de gel e um tamanho médio de partícula fixados na dita faixa de tamanho médio de partícula; (2) misturar até homogeneidade o látex reticulado via radiação acima da borracha sintética e/ou da borracha natural com um látex da borracha não reticulada de acordo com a dita relação em peso das partículas de borracha tendo estrutura reticulada para a borracha não reticulada; (3) coagular os látexes misturados acima para obter a dita mistura-padrão de borracha modificada.

12. Borracha vulcanizada, caracterizada pelo fato de ser produzida a partir da composição de borracha conforme

definida por qualquer uma das incorporações 8 ou 9.

#### I. Mistura-padrão de borracha modificada

[018] O pedido de patente internacional WO 01/40356 apresentado pelo requerente em 18 de setembro de 2000 (prioridade datada de 3 de dezembro de 1999) e o pedido de patente internacional WO 01/98395 apresentado pelo requerente em 15 de junho de 2001 (prioridade datada de 15 de junho de 2000) divulgaram uma borracha em pó completamente vulcanizada. Divulgou-se que, após látex de borracha ser reticulado por radiação, o tamanho de partícula das partículas de látex é fixo e não ocorrerá nenhuma aderência ou coagulação no processo de secagem subsequente devido ao determinado teor de gel nas partículas de látex (partículas de borracha) no látex de borracha que resultou da reticulação via radiação. Nas pesquisas, os inventores descobriram que misturando tal látex de borracha reticulado via radiação com um látex de borracha de estireno/butadieno não reticulado e depois coagulando-os, obter-se-á uma composição de borracha de borracha de estireno/butadieno modificada por partículas de borracha reticulada. Uma vez que não ocorrerá nenhuma aderência e nenhuma coagulação entre as partículas de borracha reticulada via radiação tendo estrutura reticulada, embora possa ocorrer coagulação entre látex de borracha de estireno/butadieno não reticulado comum, partículas de borracha tendo estrutura reticulada se dispersarão com seu tamanho de partícula inicial na matriz de borracha bruta obtida após a coagulação do látex de borracha de estireno/butadieno não reticulado e a uniformidade da dispersão é melhor que aquela da mistura obtida combinando diretamente borracha em pó completamente vulcanizada e

borracha bruta. Dessa forma obtém-se uma mistura-padrão de borracha modificada.

[019] A mistura-padrão de borracha modificada obtida, como um modificador sólido, é adicionada na borracha de bloco não reticulada combinando-as em um misturador interno, um laminador de dois cilindros ou uma extrusora de fuso ou similar para formar a borracha combinada. Tal borracha combinada obtida também pode garantir uma microestrutura na qual as partículas de borracha reticulada via radiação tendo estrutura reticulada se dispersam com a faixa definida de tamanho de partícula na matriz de borracha não reticulada. A composição é ainda combinada com aditivos de processamento de borracha usados convencionalmente, e após vulcanização obtém-se uma borracha vulcanizada. Desde que as partículas de borracha reticulada via radiação já tenham sido de estrutura reticulada sem levar em consideração a vulcanização da fase de dispersão, pode-se resolver dessa maneira o problema de covulcanizar uma composição compreendendo diferentes borrachas. Assim, as partículas de borracha reticulada via radiação tendo estrutura reticulada se dispersam homogeneamente com o tamanho de partícula inicial muito pequeno na borracha vulcanizada, o que permite que a borracha vulcanizada obtida finalmente tenha baixa resistência ao rolamento e excelente resistência à derrapagem úmida bem como excelente resistência ao desgaste.

[020] Mais detalhadamente, a mistura-padrão de borracha modificada da presente invenção compreende uma borracha não reticulada e partículas de borracha tendo estrutura reticulada dispersa naquela. A borracha não reticulada é a fase contínua, e as partículas de borracha tendo a estrutura

reticulada é a fase dispersa. A relação em peso das partículas de borracha tendo estrutura reticulada para a borracha não reticulada é maior que 20:80 e menor ou igual a 80:20, preferivelmente 30:70-80:20, mais preferivelmente 40:60-80:20.

[021] As partículas de borracha tendo estrutura reticulada são partículas de borracha sintética e/ou partículas de borracha natural, e podem ser, por exemplo, uma ou mais selecionadas do grupo consistindo de partículas de borracha natural, partículas de borracha de estireno/butadieno, partículas de borracha de estireno/butadieno carboxilada, partículas de borracha de nitrila/butadieno, partículas de borracha de nitrila/butadieno carboxilada, partículas de borracha de cloropreno, partículas de borracha de polibutadieno, partículas de borracha de silicone, partículas de borracha acrílica, partículas de borracha de estireno/butadieno/vinil-piridina; preferivelmente uma ou mais selecionadas do grupo consistindo de partículas de borracha de nitrila/butadieno, partículas de borracha de estireno/butadieno/vinil-piridina, partículas de borracha de estireno/butadieno, partículas de borracha de estireno/butadieno carboxilada; mais preferivelmente uma ou mais selecionadas do grupo consistindo de partículas de borracha de estireno/butadieno/vinil-piridina, partículas de borracha de nitrila/butadieno; muito preferivelmente partículas de borracha de nitrila/butadieno. As ditas partículas de borracha têm um tamanho médio de partícula de 20 a 500 nm, preferivelmente de 50 a 200 nm, mais preferivelmente de 70 a 200 nm, e um teor de gel maior ou igual a 60% em peso, preferivelmente maior ou igual a 75% em

peso, mais preferivelmente maior ou igual a 80% em peso. As partículas de borracha tendo estrutura reticulada na mistura-padrão de borracha mencionada acima são de uma estrutura homogênea, e não requerem qualquer modificação por enxertio ou modificação de superfície. A borracha não reticulada pode ser selecionada de várias borrachas de estireno/butadieno conhecidas na técnica, preferivelmente borrachas de estireno/butadieno polimerizadas em emulsão conhecidas na técnica, isto é, um copolímero de estireno/butadieno preparado via polimerização em emulsão.

[022] O processo de preparação da mistura-padrão de borracha modificada da presente invenção compreende misturar os componentes contendo o látex de borracha não reticulada e látex de borracha reticulada tendo as partículas de borracha com estrutura reticulada ainda homogênea, e depois coagularlas, sendo que o látex de borracha reticulada tendo as partículas de borracha com estrutura reticulada é um látex de borracha obtido após reticulação via radiação.

[023] Concretamente, o processo de preparação da mistura-padrão de borracha modificada compreende as seguintes etapas: (1) submeter um látex de borracha sintética e/ou de borracha natural à reticulação via radiação e prover assim as partículas de borracha sintética e/ou de borracha natural no látex com uma estrutura reticulada, o dito teor de gel e um tamanho médio de partícula fixado na dita faixa de tamanho médio de partícula; (2) misturar até homogeneidade o látex reticulado via radiação acima da borracha sintética e/ou da borracha natural com um látex da borracha não reticulada de acordo com a dita relação em peso das partículas de borracha tendo estrutura reticulada para a borracha não reticulada;

(3) coagular os látexes misturados acima para obter a dita mistura-padrão de borracha modificada.

[024] No processo de preparação descrito acima para a mistura-padrão de borracha modificada, o látex da borracha não reticulada pode ser um látex de borracha de estireno/butadieno. O látex de borracha de estireno/butadieno é do látex de borracha sintética comumente conhecido na técnica, incluindo aquele látex de estireno/butadieno polimerizado em emulsão produzido na técnica por processo de polimerização em emulsão, e o látex obtido emulsionando borracha de bloco de estireno/butadieno obtida de acordo com qualquer processo conhecido na técnica, preferivelmente látex de estireno/butadieno produzido diretamente por processo de polimerização em emulsão conhecido na técnica. O látex de borracha antes de reticulação via radiação pode ser um látex de borracha natural e/ou um látex de borracha sintética produzido por técnicas sintéticas conhecidas na técnica, por exemplo, pode ser um ou mais selecionados do grupo consistindo de látex de borracha natural, látex de borracha de estireno/butadieno, látex de borracha de estireno/butadieno carboxilada, látex de borracha de nitrila/butadieno, látex de borracha de nitrila/butadieno carboxilada, látex de borracha de cloropreno, látex de borracha de polibutadieno, látex de borracha de silicone, látex de borracha acrílica, látex de borracha de estireno/butadieno/vinil-piridina; preferivelmente um ou mais selecionados do grupo consistindo de látex de borracha de nitrila/butadieno, látex de borracha de estireno/butadieno/vinil-piridina, látex de borracha de estireno/butadieno, látex de borracha de estireno/butadieno

carboxilada; mais preferivelmente uma ou mais selecionadas do grupo consistindo de látex de borracha de estireno/butadieno/vinil-piridina, látex de borracha de nitrila/butadieno; muito preferivelmente látex de borracha de nitrila/butadieno. A relação em peso do teor de sólidos do látex de borracha reticulada via radiação para o teor de sólidos do látex de borracha de estireno/butadieno é maior que 20:80 e menor ou igual a 80:20, preferivelmente 30:70-80:20, mais preferivelmente 40:60-80:20.

[025] Executa-se a reticulação via radiação do látex de borracha na etapa (1) acima usando o mesmo processo de reticulação via radiação para o látex de borracha como aquele para borracha em pó completamente vulcanizada divulgado no pedido de patente internacional WO 01/40356 (tendo a prioridade datada de 3 de dezembro de 1999). O látex de borracha obtido após reticulação via radiação também é mesmo que o látex de borracha após radiação, mas antes de secar tal divulgado em WO 01/40356.

[026] Mais especificamente, um aditivo de reticulação pode ser usado opcionalmente no látex de borracha. O aditivo de reticulação pode ser selecionado de aditivos de reticulação mono, bi, tri, tetra ou multifuncionais e qualquer combinação dos mesmos. Exemplos do aditivo de reticulação monofuncional incluem, mas não se limitam a, (met)acrilato de octila, (met)acrilato de iso-octila, (met)acrilato de glicidila. Exemplos do aditivo de reticulação bifuncional incluem, mas não se limitam a, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de dietileno glicol, di(met)acrilato de trietileno glicol, di(met)acrilato de neopentil glicol, divinilbenzeno. Exemplos

do aditivo de reticulação trifuncional incluem, mas não se limitam a, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de pentaeritritol. Exemplos do aditivo de reticulação tetrafuncional incluem, mas não se limitam a, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol etoxilado. Exemplos do aditivo de reticulação multifuncional incluem, mas não se limitam a, penta(met)acrilato de di-pentaeritritol. Quando aqui usado, o termo "(met)acrilato" significa acrilato ou metacrilato. Tal aditivo de reticulação pode ser usado sozinho ou em qualquer combinação do mesmo, contanto que ele facilite a reticulação via radiação.

[027] De modo geral, adiciona-se o aditivo de reticulação acima na quantidade de 0,1 a 10% em peso, preferivelmente de 0,5 a 9% em peso, mais preferivelmente de 0,7 a 7% em peso, em relação ao peso seco da borracha no látex.

[028] A fonte de raios de alta energia para a radiação é selecionada de fonte de cobalto, raios UV ou acelerador de elétron de alta energia, preferivelmente fonte de cobalto. Geralmente, a dose de radiação deverá ser tal que o teor de gel de partículas de borracha no látex de borracha após reticulação via radiação é maior ou igual a 60% em peso, preferivelmente maior ou igual a 75% em peso, e mais preferivelmente maior ou igual a 80% em peso.

[029] Assim, na mistura-padrão de borracha modificada, que se obtém misturando tal látex de borracha reticulada via radiação com látex de borracha de estireno/butadieno não reticulado comum e depois coagulando-os, a fase dispersa de partículas de borracha dispersadas na fase contínua da borracha de estireno/butadieno bruta não reticulada tem as

mesmas características da borracha em pó completamente vulcanizada divulgada em WO 01/40356. Isto quer dizer que tais partículas de borracha tendo estrutura reticulada são as partículas de borracha tendo um teor de gel maior ou igual a 60% em peso, preferivelmente maior ou igual a 75% em peso e mais preferivelmente maior ou igual a 80% em peso. Cada partícula de tais partículas de borracha tendo estrutura reticulada é homogênea, isto é, a partícula individual é uniforme com respeito à composição, e um fenômeno heterogêneo, tal como fase lamelar e separação de fase, etc., dentro não é detectável com microscopia obtenível hoje em dia. Devido à reticulação via radiação do látex de borracha correspondente, o tamanho de partícula de borracha tendo estrutura reticulada é fixo, consistente com aquele de partículas de látex no látex de borracha inicial. As partículas de borracha no látex de borracha inicial (partículas de látex) têm, geralmente, um tamanho médio de partícula de 20-500 nm, preferivelmente de 50-200 nm, mais preferivelmente de 70-200 nm. Consequentemente, as partículas de borracha reticuladas via radiação tendo estrutura reticulada têm, geralmente, um tamanho médio de partícula de 20-500 nm, preferivelmente de 50-200 nm, mais preferivelmente de 70-200 nm. Devido à mistura homogênea dos dois látexes a serem coagulados neste processo, as partículas de borracha no látex de borracha reticulada via radiação já foram reticuladas e assim possuem um determinado teor de gel, o que torna a aderência ou coagulação impossível durante o processo de coagulação do látex. Além disso, tais partículas podem ser dispersadas uniformemente na borracha de estireno/butadieno não reticulada. Portanto, na mistura-padrão de borracha

modificada obtida finalmente, as partículas de borracha tendo estrutura reticulada como a fase dispersa, têm um tamanho médio de partícula também na faixa de 20-500 nm, preferivelmente de 50-200 nm e mais preferivelmente de 70-200 nm.

[030] Produz-se a mistura-padrão de borracha modificada da presente invenção misturando o látex de borracha não reticulada com o látex de borracha reticulada via radiação na dita relação em peso e coagulando-os. Durante o processo de preparação, o equipamento para misturar estes dois látexes de borracha na etapa de misturação costuma ser o mesmo equipamento de misturação comumente usado na técnica e pode ser selecionado de equipamentos de misturação mecânica tal como amassador ou misturador de alta velocidade. As condições e equipamentos para a coagulação dos látexes são aqueles comumente usados para coagulação de látex na indústria de borracha.

## II. Composição de borracha

[031] O pedido de patente internacional WO 01/40356 apresentado pelo requerente em 18 de setembro de 2000 (prioridade datada de 3 de dezembro de 1999) e o pedido de patente internacional WO 01/98395 apresentado pelo requerente em 15 de junho de 2001 (prioridade datada de 15 de junho de 2000) divulgaram uma borracha em pó completamente vulcanizada. Divulgou-se que, após látex de borracha ser reticulado por radiação, o tamanho de partícula das partículas de látex é fixo e não ocorrerá nenhuma aderência ou coagulação no processo de secagem subsequente devido ao determinado teor de gel nas partículas de látex (partículas de borracha) no látex de borracha que resultou da reticulação

via radiação. Nas pesquisas, os inventores descobriram que misturando tal látex de borracha reticulado via radiação com um látex de borracha de estireno/butadieno não reticulado e depois coagulando-os, obter-se-á uma composição de borracha de borracha de estireno/butadieno modificada por partículas de borracha reticulada. Uma vez que não ocorrerá nenhuma aderência e nenhuma coagulação entre as partículas de borracha reticulada via radiação tendo estrutura reticulada, embora possa ocorrer coagulação entre látex de borracha de estireno/butadieno não reticulado comum, partículas de borracha tendo estrutura reticulada se dispersarão com seu tamanho de partícula inicial na matriz de borracha bruta obtida após a coagulação do látex de borracha de estireno/butadieno não reticulado e a uniformidade da dispersão é melhor que aquela da mistura obtida combinando diretamente borracha em pó completamente vulcanizada e borracha bruta. Dessa forma, obtém-se uma mistura-padrão de borracha modificada.

[032] A mistura-padrão de borracha modificada obtida, como um modificador sólido, é adicionada na borracha de bloco não reticulada combinando-as em um misturador interno, um laminador de dois cilindros ou uma extrusora de fuso ou similar para formar a borracha combinada. Tal borracha combinada obtida também pode garantir uma microestrutura na qual as partículas de borracha reticulada via radiação tendo estrutura reticulada se dispersam com a faixa definida de tamanho de partícula na matriz de borracha não reticulada. A composição é ainda combinada com aditivos de processamento de borracha usados convencionalmente, e após vulcanização obtém-se uma borracha vulcanizada. Desde que as partículas de

borracha reticulada via radiação já tenham sido de estrutura reticulada sem levar em consideração a vulcanização da fase de dispersão, pode-se resolver dessa maneira o problema de covulcanizar uma composição compreendendo diferentes borrachas. Assim, as partículas de borracha reticulada via radiação tendo estrutura reticulada se dispersam homogeneamente com o tamanho de partícula inicial muito pequeno na borracha vulcanizada, o que permite que a borracha vulcanizada obtida finalmente tenha baixa resistência ao rolamento e excelente resistência à derrapagem úmida bem como excelente resistência ao desgaste.

[033] Especificamente, a composição de borracha de acordo com a presente invenção compreende uma mistura da componente de borracha modificada e uma borracha-base, sendo que a componente de borracha modificada está presente numa quantidade de 1 a 70 partes em peso, preferivelmente de 1 a 40 partes em peso e mais preferivelmente de 1 a 30 partes em peso por 100 partes em peso da borracha-base.

[034] A borracha-base pode ser uma ou mais selecionadas do grupo consistindo de borracha natural, borracha natural modificada, borracha sintética, preferivelmente borrachas sintéticas ou borrachas naturais conhecidas na técnica que são apropriadas para preparar pneus de automóveis, especialmente borracha de banda de rodagem de automóvel. Por exemplo, a borracha-base pode ser uma ou mais selecionadas do grupo consistindo de borracha natural, copolímero de estireno/butadieno produzido por processo de polimerização em emulsão ou seus produtos diluídos em óleo, copolímero de estireno/butadieno produzido por processo de polimerização em solução ou seus produtos diluídos em óleo, borracha de

polibutadieno de qualquer estrutura produzida a partir de butadieno como monômero por qualquer processo de polimerização conhecido na técnica ou seus produtos diluídos em óleo, e similares; preferivelmente uma ou mais selecionadas do grupo consistindo de copolímero de estireno/butadieno produzido por processo de polimerização em emulsão ou seus produtos diluídos em óleo, copolímero de estireno/butadieno produzido por processo de polimerização em solução ou seus produtos diluídos em óleo, borracha de polibutadieno de qualquer estrutura produzida a partir de butadieno como monômero por qualquer processo de polimerização conhecido na técnica ou seus produtos diluídos em óleo, e similares. No processo de preparação da composição de borracha acima, a componente de borracha modificada compreende borracha não reticulada e partículas de borracha tendo estrutura reticulada dispersadas na borracha não reticulada, e a relação em peso das partículas de borracha tendo estrutura reticulada para a borracha não reticulada é maior que 20:80 e menor ou igual a 80:20, preferivelmente de 30:70-80:20, mais preferivelmente de 40:60-80:20.

[035] A borracha não reticulada pode ser várias borrachas de estireno/butadieno conhecidas na técnica, preferivelmente uma borracha de estireno/butadieno polimerizada em emulsão conhecida na técnica, isto é, um copolímero de estireno/butadieno produzido por processo de polimerização em emulsão.

[036] As partículas de borracha tendo estrutura reticulada são partículas de borracha sintética e/ou partículas de borracha natural, por exemplo, podem ser uma ou mais selecionadas do grupo consistindo de partículas de borracha

natural, partículas de borracha de estireno/butadieno, partículas de borracha de estireno/butadieno carboxilada, partículas de borracha de nitrila/butadieno, partículas de borracha de nitrila/butadieno carboxilada, partículas de borracha de cloropreno, partículas de borracha de polibutadieno, partículas de borracha de silicone, partículas de borracha acrílica, partículas de borracha de estireno/butadieno/vinil-piridina; preferivelmente uma ou mais selecionadas do grupo consistindo de partículas de borracha de nitrila/butadieno, partículas de borracha de estireno/butadieno/vinil-piridina, partículas de borracha de estireno/butadieno, partículas de borracha de estireno/butadieno carboxilada; mais preferivelmente uma ou mais selecionadas do grupo consistindo de partículas de borracha de estireno/butadieno/vinil-piridina, partículas de borracha de nitrila/butadieno; muito preferivelmente partículas de borracha de nitrila/butadieno. As partículas de borracha tendo estrutura reticulada têm um tamanho médio de partícula de 20 a 500 nm, preferivelmente de 50 a 200 nm, mais preferivelmente de 70 a 200 nm, e um teor de gel maior ou igual a 60% em peso, preferivelmente maior ou igual a 75% em peso, e mais preferivelmente maior ou igual a 80% em peso. As partículas de borracha tendo estrutura reticulada na componente de borracha modificada são de estrutura homogênea, e não têm nenhuma modificação por enxertio ou modificação de superfície.

[037] O processo de preparação da componente de borracha modificada da presente invenção compreende misturar os componentes contendo o látex de borracha não reticulada e o látex de borracha reticulada tendo as partículas de borracha

com estrutura reticulada ainda homogêneas, e depois coagularlos, sendo que o látex de borracha reticulada tendo as partículas de borracha com estrutura reticulada é um látex de borracha obtido após reticulação via radiação.

[038] Concretamente, o processo de preparação da mistura-padrão de borracha modificada compreende as seguintes etapas:

(1) submeter um látex de borracha sintética e/ou de borracha natural à reticulação via radiação e prover assim as partículas de borracha sintética e/ou de borracha natural no látex com uma estrutura reticulada, o dito teor de gel e um tamanho médio de partícula fixado na dita faixa de tamanho médio de partícula; (2) misturar até homogeneidade o látex reticulado via radiação acima da borracha sintética e/ou da borracha natural com um látex da borracha não reticulada de acordo com a dita relação em peso das partículas de borracha tendo estrutura reticulada para a borracha não reticulada; (3) coagular os látexes misturados acima para obter a dita componente de borracha modificada.

[039] No processo de preparação descrito acima para a mistura-padrão de borracha modificada, o látex da borracha não reticulada pode ser um látex de borracha de estireno/butadieno. O látex de borracha de estireno/butadieno é do látex de borracha sintética comumente conhecido na técnica, incluindo aquele látex de estireno/butadieno polimerizado em emulsão produzido na técnica por processo de polimerização em emulsão, e o látex obtido emulsionando borracha de bloco de estireno/butadieno obtida de acordo com qualquer processo conhecido na técnica, preferivelmente látex de estireno/butadieno produzido diretamente por processo de polimerização em emulsão conhecido na técnica. O látex de

borracha antes da reticulação via radiação pode ser um látex de borracha natural e/ou um látex de borracha sintética produzido por técnicas sintéticas conhecidas na técnica, por exemplo, pode ser um ou mais selecionados do grupo consistindo de látex de borracha natural, látex de borracha de estireno/butadieno, látex de borracha de estireno/butadieno carboxilada, látex de borracha de nitrila/butadieno, látex de borracha de nitrila/butadieno carboxilada, látex de borracha de cloropreno, látex de borracha de polibutadieno, látex de borracha de silicone, látex de borracha acrílica, látex de borracha de estireno/butadieno/vinil-piridina; preferivelmente um ou mais selecionados do grupo consistindo de látex de borracha de nitrila/butadieno, látex de borracha de estireno/butadieno/vinil-piridina, látex de borracha de estireno/butadieno, látex de borracha de estireno/butadieno carboxilada; mais preferivelmente uma ou mais selecionadas do grupo consistindo de látex de borracha de estireno/butadieno/vinil-piridina, látex de borracha de nitrila/butadieno; muito preferivelmente látex de borracha de nitrila/butadieno. A relação em peso do teor de sólidos do látex de borracha reticulada via radiação para o teor de sólidos do látex de borracha de estireno/butadieno é maior que 20:80 e menor ou igual a 80:20, preferivelmente 30:70-80:20, mais preferivelmente 40:60-80:20.

[040] Executa-se a reticulação via radiação do látex de borracha na etapa (1) acima usando o mesmo processo de reticulação via radiação para o látex de borracha como aquele para borracha em pó completamente vulcanizada divulgado no pedido de patente internacional WO 01/40356 (tendo a

prioridade datada de 3 de dezembro de 1999). O látex de borracha obtido após reticulação via radiação também é mesmo que o látex de borracha após radiação, mas antes de secura tal divulgado em WO 01/40356.

[041] Mais especificamente, um aditivo de reticulação pode ser usado opcionalmente no látex de borracha. O aditivo de reticulação pode ser selecionado de aditivos de reticulação mono, bi, tri, tetra ou multifuncionais e qualquer combinação dos mesmos. Exemplos do aditivo de reticulação monofuncional incluem, mas não se limitam a, (met)acrilato de octila, (met)acrilato de iso-octila, (met)acrilato de glicidila. Exemplos do aditivo de reticulação bifuncional incluem, mas não se limitam a, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de dietileno glicol, di(met)acrilato de trietileno glicol, di(met)acrilato de neopentil glicol, divinilbenzeno. Exemplos do aditivo de reticulação trifuncional incluem, mas não se limitam a, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de pentaeritritol. Exemplos do aditivo de reticulação tetrafuncional incluem, mas não se limitam a, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol etoxilado. Exemplos do aditivo de reticulação multifuncional incluem, mas não se limitam a, penta(met)acrilato de di-pentaeritritol. Quando aqui usado, o termo "(met)acrilato" significa acrilato ou metacrilato. Tal aditivo de reticulação pode ser usado sozinho ou em qualquer combinação do mesmo, contanto que ele facilite a reticulação via radiação.

[042] De modo geral, adiciona-se o aditivo de reticulação acima na quantidade de 0,1 a 10% em peso, preferivelmente de

0,5 a 9% em peso, mais preferivelmente de 0,7 a 7% em peso, em relação ao peso seco da borracha no látex.

[043] A fonte de raios de alta energia para a radiação é selecionada de fonte de cobalto, raios UV ou acelerador de elétron de alta energia, preferivelmente fonte de cobalto. A dose de radiação pode estar na faixa de 0,1-30 Mrad, preferivelmente de 0,5-20 Mrad. Geralmente, a dose de radiação deverá ser tal que o teor de gel de partículas de borracha no látex de borracha após reticulação via radiação é maior ou igual a 60% em peso, preferivelmente maior ou igual a 75% em peso, e mais preferivelmente maior ou igual a 80% em peso.

[044] Assim, na componente de borracha modificada, que se obtém misturando tal látex de borracha reticulada via radiação com látex de borracha de estireno/butadieno não reticulado comum e depois coagulando-os, a fase dispersa de partículas de borracha dispersadas na fase contínua da borracha de estireno/butadieno bruta não reticulada tem as mesmas características da borracha em pó completamente vulcanizada divulgada em WO 01/40356. Isto quer dizer que tais partículas de borracha tendo estrutura reticulada são as partículas de borracha tendo um teor de gel maior ou igual a 60% em peso, preferivelmente maior ou igual a 75% em peso e mais preferivelmente maior ou igual a 80% em peso. Cada partícula de tais partículas de borracha tendo estrutura reticulada é homogênea, isto é, a partícula individual é uniforme com respeito à composição, e um fenômeno heterogêneo, tal como fase lamelar e separação de fase, etc., dentro não é detectável com microscopia obtenível hoje em dia. Devido à reticulação via radiação do látex de borracha

correspondente, o tamanho de partícula de borracha tendo estrutura reticulada é fixo, consistente com aquele de partículas de látex no látex de borracha inicial. As partículas de borracha no látex de borracha inicial (partículas de látex) têm, geralmente, um tamanho médio de partícula de 20-500 nm, preferivelmente de 50-200 nm, mais preferivelmente de 70-200 nm. Consequentemente, as partículas de borracha reticuladas via radiação tendo estrutura reticulada têm, geralmente, um tamanho médio de partícula de 20-500 nm, preferivelmente de 50-200 nm, mais preferivelmente de 70-200 nm. Devido à mistura homogênea dos dois látexes a serem coagulados neste processo, as partículas de borracha no látex de borracha reticulada via radiação já foram reticuladas e assim possuem um determinado teor de gel, o que torna a aderência ou coagulação impossível durante o processo de coagulação do látex. Além disso, tais partículas podem ser dispersadas uniformemente na borracha de estireno/butadieno não reticulada. Portanto, na componente de borracha modificada obtida finalmente, as partículas de borracha tendo estrutura reticulada como a fase dispersa tem um tamanho médio de partícula também na faixa de 20-500 nm, preferivelmente de 50-200 nm e mais preferivelmente de 70-200 nm.

[045] Produz-se a mistura-padrão de borracha modificada da presente invenção misturando o látex de borracha não reticulada com o látex de borracha reticulada via radiação na dita relação em peso e coagulando-os. Durante o processo de preparação, o equipamento para misturar estes dois látexes de borracha na etapa de mistura costuma ser o mesmo equipamento de mistura comumente usado na técnica e pode

ser selecionado de equipamentos de misturação mecânica tal como amassador ou misturador de alta velocidade. As condições e equipamentos para a coagulação dos látexes são aqueles comumente usados para coagulação de látex na indústria de borracha.

[046] A preparação da composição de borracha da presente invenção compreende: primeiramente, produzir a componente de borracha modificada, isto é, reticular o látex de borracha por radiação para permitir que as partículas de borracha no látex tenham estrutura reticulada, depois misturar o látex de borracha reticulada via radiação com um látex de borracha de estireno/butadieno reticulada num equipamento de misturação usado comumente e coagula-los por um processo de coagulação usado comumente na técnica para látex de borracha, para produzir a componente de borracha modificada; em segundo lugar combinar a componente de borracha modificada, como o modificador sólido, e borracha-base de bloco não reticulado, juntamente com outros aditivos usados convencionalmente para borracha, por um processo de composição de borracha comum na indústria de borracha, para produzir a composição de borracha.

[047] Concretamente, o processo de preparação da composição de borracha da presente invenção compreende as seguintes etapas: (1) submeter um látex de borracha à reticulação via radiação e prover assim as partículas de borracha no látex com uma estrutura reticulada, o dito teor de gel e enquanto um tamanho médio de partícula fixado na dita faixa de tamanho médio de partícula, tal como uma faixa de 20 a 500 nm, preferivelmente de 50 a 200 nm, mais preferivelmente de 70 a 200 nm; (2) misturar até homogeneidade o látex de borracha

reticulada via radiação com um látex da borracha de estireno/butadieno não reticulada, sendo que a relação em peso do teor de sólidos do látex de borracha reticulada via radiação para o teor de sólidos do látex de borracha de estireno/butadieno é maior que 20:80 e menor ou igual a 80:20, preferivelmente de 30:70-80:20 e mais preferivelmente de 40:60-80:20; (3) coagular os látexes misturados acima para obter a componente de borracha modificada; (4) combinar a componente de borracha modificada acima obtida na dita quantidade com uma borracha-base para produzir a composição de borracha, sendo que a componente de borracha modificada está presente numa quantidade de 1 a 70 partes em peso, preferivelmente de 1 a 40 partes em peso e mais preferivelmente de 1 a 30 partes em peso por 100 partes em peso da borracha-base.

[048] A composição de borracha da presente invenção pode compreender ainda carga comumente usada no campo de processamento de borracha. As substâncias seguintes são as cargas especialmente apropriadas para preparar a borracha composta e a borracha vulcanizada da presente invenção, incluindo: negro de fumo, sílica, óxidos metálicos, silicatos, carbonatos, sulfatos, hidróxidos, fibra de vidro, microcontas de vidro e similares ou qualquer mistura dos mesmos. Preferivelmente, o óxido metálico é pelo menos um selecionado do grupo consistindo de óxido de titânio, alumina, magnésia, óxido de cálcio, óxido de bário, óxido de zinco e similares. A composição de borracha da presente invenção também pode conter aditivos comumente usados no processamento e vulcanização de borracha, tais como agentes reticuladores, aceleradores de vulcanização, antioxidantes,

estabilizantes térmicos, estabilizantes de luz, estabilizantes de ozônio, auxiliares de processamento, plastificantes, amolecedores, agentes antiaderentes, agentes de esponjamento, corantes, pigmentos, ceras, diluentes, ácidos orgânicos, retardantes de chama, agentes de acoplamento, e similares. Usam-se os aditivos acima em suas dosagens convencionais que podem ser ajustadas de acordo com as situações práticas.

[049] Os vários aditivos acima podem ser adicionados quando a componente de borracha modificada, como o modificador sólido, é combinada com o bloco de borracha-base, isto é, durante o processo de composição de borracha comum. Pode-se usar processo e equipamento convencional na indústria de borracha, tais como laminador de dois cilindros, misturador interno, extrusora de um só fuso, extrusora de fuso duplo, ou similares.

[050] A borracha vulcanizada produzida a partir da composição de borracha da presente invenção é obtida combinando e vulcanizando a composição de borracha acima da presente invenção usando processo e sistema de vulcanização convencionalmente usados no campo de borracha.

[051] A produção da borracha vulcanizada a partir da composição de borracha da presente invenção não será influenciada pelo sistema de vulcanização, e a vulcanização pode ser executada num sistema de vulcanização de enxofre normal ou num sistema de vulcanização sem enxofre. A borracha vulcanizada produzida a partir da composição de borracha da presente invenção não será influenciada pelo processo de vulcanização, e a vulcanização pode ser vulcanização de placa, vulcanização de moldagem por injeção, vulcanização com

vulcanizador, vulcanização por máquinas de vulcanização individuais, vulcanização por banho de sal, vulcanização de leite fluido, vulcanização por micro-ondas, vulcanização por radiação de alta energia e similares.

[052] Os processos de composição e vulcanização para produzir borracha vulcanizada a partir da composição de borracha da presente invenção podem ser executados por processos e equipamentos convencionais na indústria de borracha, tais como laminador de dois cilindros, misturador interno, extrusora de um só fuso, extrusora de fuso duplo, ou similares.

[053] Especificamente, a componente de borracha modificada da presente invenção descrita acima é de um status de fase microcósmica no qual a borracha de estireno/butadieno não reticulada é a fase contínua enquanto que as partículas de borracha tendo estrutura reticulada é a fase dispersa com o tamanho de partícula fina dentro da faixa de 20 a 500 nm. A borracha vulcanizada produzida a partir da composição de borracha obtida combinando a componente de borracha modificada e a borracha-base possui ainda a mesma microestrutura, isto é, as partículas de borracha tendo estrutura reticulada na componente de borracha modificada estão dispersas na matriz de borracha ainda com o tamanho de partícula fina de 20 a 500 nm.

[054] Na componente de borracha modificada na composição de borracha da presente invenção, uma vez que o tamanho de partícula das partículas de borracha no látex de borracha é fixo em faixa do tamanho de partícula das partículas de látex inicial por reticulação via radiação, as partículas de borracha reticulada via radiação agem como a fase dispersa

durante o processo de coagulação e estão dispersadas uniformemente com o tamanho de partícula fina de 20 a 500 nm na borracha de estireno/butadieno não reticulada. A borracha vulcanizada produzida a partir da composição de borracha, que se obtém combinando tal componente de borracha modificada, como o modificador, com a borracha-base, possui ainda a mesma microestrutura. Isto é, as partículas de borracha tendo estrutura reticulada na componente de borracha modificada estão dispersas na matriz de borracha ainda com o tamanho de partícula fina de 20 a 500 nm. Esta tal micromorfologia permite que as partículas de borracha tendo estrutura reticulada exerçam um efeito nanométrico e resolvam o problema de covulcanizar diferentes borrachas ocorrendo no processo de vulcanização, de modo que a borracha vulcanizada produzida a partir da composição de borracha da presente invenção possui não apenas resistência ao rolamento relativamente baixa e excelente resistência à derrapagem única, mas também excelente resistência ao desgaste como borracha de banda de rodagem de alto desempenho. Além disso, o desempenho global da composição de borracha pode ser ajustado adicionando outros aditivos de acordo com as exigências concretas na prática sobre os três parâmetros acima, deixando assim maior oportunidade para produzir borrachas de banda de rodagem de veículos satisfazendo diferentes exigências de desempenho.

[055] Os processos de preparação da composição de borracha da presente invenção e de sua borracha vulcanizada podem ser praticados e operados facilmente com condições de processo comuns na técnica, e assim podem ser usados em amplas aplicações.

Incorporações para executar a invenção

[056] Provêm-se os exemplos seguintes para demonstrar adicionalmente a presente invenção. Entretanto, a presente invenção não se limita a eles. As reivindicações anexas definem a abrangência da presente invenção.

[057] (I) Os dados experimentais nos exemplos são determinados usando os seguintes equipamentos e métodos de mensuração:

[058] (1) Resistência ao rolamento: Usa-se a máquina de teste de resistência ao rolamento de borracha RSS-II (de Beijing Rubberinfo Co. Ltd.) para determinar a perda de força de rolamento.

[059] Numa dada carga, um corpo de prova de borracha em forma de roda movendo-se numa velocidade constante é permitido mover-se relativamente a um tambor de roda contatado intimamente. A superfície do corpo de prova de borracha contatando o tambor de roda distorce sob o efeito da carga e o grau de distorção aumenta gradualmente a partir do ponto de contato inicial para o ponto médio e diminui gradualmente para zero do ponto médio para o ponto de saída. Devido às diferentes propriedades viscoelásticas de várias formulações de borracha, a força resultante durante a distorção do ponto de contato inicial até o ponto médio será maior que a força resultante durante a reversão do ponto médio até o ponto de saída, e esta força paralela à força de carregamento é chamada de valor de perda de força do corpo de prova de borracha ( $J/r$ ) e pode ser usada para caracterizar a resistência ao rolamento da formulação de borracha.

[060] Índice de resistência ao rolamento (%): Determina-se o valor de resistência ao rolamento de uma borracha pura como

uma base. Calcula-se o índice de resistência ao rolamento como a porcentagem dos valores medidos de outras borrachas modificadas em relação ao valor de resistência ao rolamento da borracha pura.

[061] Determinação de propriedade de resistência ao desgaste: de acordo com GB/T 1689-1998, mede-se o valor de abrasão de uma borracha vulcanizada usando um analisador de abrasão Akron Modelo WML-76.

[062] A norma de tal determinação: Um corpo de prova é esfregado numa roda de esmeril num determinado ângulo inclinado sob uma determinada carga, e depois determina-se o volume de desgaste após determinada distância.

Calcula-se o volume de desgaste como se segue:

$$V = \frac{m_1 - m_2}{\rho}$$

na qual: V= volume de desgaste do corpo de prova em cm<sup>3</sup>; m<sub>1</sub>= massa do corpo de prova antes da esfrega em g; m<sub>2</sub>= massa do corpo de prova após a esfrega em g; ρ= densidade do corpo de prova em g/cm<sup>3</sup>.

[063] Calcula-se o índice de desgaste do corpo de prova como se segue:

$$\text{Índice de desgaste} = \frac{V_t}{V_s} \times 100\%$$

na qual: V<sub>s</sub>= volume de desgaste de borracha com formulação-padrão; V<sub>t</sub>= volume de desgaste de borracha modificada.

[064] Índice de desgaste (%)= Determina-se o valor de volume de desgaste de uma borracha pura como uma base. Calcula-se o índice de desgaste como a porcentagem do valor de volume de desgaste medido de outra borracha modificada em relação àquele da borracha pura.

[065] Determinação de propriedades dinâmico-mecânicas (medida de resistência à derrapagem úmida): usando um DMTA IV (analisador termodinâmico-mecânico) de US Rheometric Scientific Corporation, com as condições de teste de 10 Hz, deformação de 0,5% e taxa de elevação de 2°C por minuto.

[066] O atrito de um material de borracha numa superfície úmida relaciona-se com a perda de histerese, e geralmente a resistência à derrapagem úmida caracteriza-se  $\tan \delta$  a 0°C. Um maior valor de  $\tan \delta$  a 0°C indica um melhor desempenho de aderência do pneu sobre a rua ou estrada úmida.

Índice de resistência à derrapagem úmida (%):

[067] Usa-se o valor  $\tan \delta$  de resistência à derrapagem medida de uma borracha pura como uma base, calcula-se o índice de resistência à derrapagem úmida como a porcentagem dos valores medidos de resistência à derrapagem úmida de outras borrachas modificadas em relação àquela da borracha pura.

[068] (4) Propriedade mecânica: determinada de acordo com as especificações padronizadas relacionadas.

[069] (5) Determinação do teor de gel no látex de borracha reticulada via radiação: O látex, após ser reticulado via radiação em determinadas condições, é aspergido seco para produzir uma borracha em pó completamente vulcanizada. Determina-se o teor de gel da borracha em pó completamente vulcanizada por um processo divulgado no pedido de patente internacional WO 01/40356 (tendo uma prioridade datada de 3 dezembro de 1999), que corresponde ao teor de gel do látex de borracha reticulada via radiação.

(II) Exemplos e Exemplos Comparativos da mistura-padrão de borracha modificada e de composição de borracha de

estireno/butadieno polimerizada em emulsão

Matérias-primas:

[070] Látex de borracha de estireno/butadieno polimerizada em emulsão SBR1502: um teor de sólidos de 20% em peso, teor de unidades de estireno de 23% em peso, uma viscosidade Mooney de 50, obtenível de Qilu Petrochemical Corporation.

[071] Borracha de estireno/butadieno polimerizada em emulsão: borracha bruta em bloco com a marca SBR1500, obtenível de SHENHUA Chemical Industrial em Nantong.

[072] Látex de borracha de nitrila/butadieno NITRILE-26 obtenível de TIANYUAN Chemical Industrial em Zhaodong.

[073] Negro de fumo N234 obtenível de TIANJIN DOLPHIN CARBON BLACK DEVELOPMENT CO. LTD.

[074] Óxido de zinco: obtenível comercialmente.

[075] Ácido esteárico: obtenível comercialmente.

[076] Enxofre: obtenível de LUOZHUANG em Linyi.

[077] Acelerador de TBBS: N-terciobutil-2-benzotiazol sulfenamida obtenível de JINSHAN em Zhengzhou.

[078] Cloreto de cálcio: obtenível comercialmente.

[079] Amido: obtenível comercialmente.

[080] Glicerol: obtenível comercialmente.

[081] Solução de ácido carbólico a 5%: obtenível comercialmente.

Processo para coagulação de látex:

[082] Formulou-se uma solução de agente coagulante de acordo com a formulação mostrada na Tabela 1. Depois, adicionou-se o látex de borracha na solução de agente coagulante numa quantidade equivalente ao peso da solução de agente coagulante. Após agitar por 15 minutos, obteve-se uma borracha sólida (borracha bruta) filtrando, lavando e

secando.

Tabela 1

| Cloreto de cálcio | Amido     | Glicerol  | Solução de ácido carbólico a 5% em peso | Água                                                                                |
|-------------------|-----------|-----------|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 8 partes          | 0,8 parte | 0,3 parte | 2 partes                                | Quantidade suficiente para 100 partes de peso total da solução de agente coagulante |

Observação: Na Tabela 1 "parte(s)" indica parte(s) em peso.

Preparação da borracha combinada e processo de vulcanização:

Seção I:

[083] Executou-se a operação num misturador Banbury (um produto de Farrel Bridge Corporation, UK) tendo uma capacidade de 1,57 L e velocidade de rotor de 80 rpm. O processo concreto compreendeu adicionar, respectivamente, a borracha bruta de estireno/butadieno polimerizada em emulsão ou adicionar a componente de borracha modificada da presente invenção, e borracha bruta de estireno/butadieno polimerizada em emulsão, negro de fumo e outros aditivos (exceto enxofre e acelerador), abaixar o parafuso de cobertura e combinar por 3 minutos, e depois descarregar a borracha (numa temperatura de 150-160°C).

Seção II:

[084] Após adicionar enxofre e acelerador na borracha composta tal como se descreveu acima na seção I, o material foi reduzido através de um laminador de dois cilindros XK-160 (produzido por Shang Hai Rubber Machinery Factory) por 6 vezes, depois dividido em bateladas. Depois a mistura foi vulcanizada a 160°C de acordo com um tempo de sulfuração positiva  $T_{90}$ , e depois disso preparou-se uma tira de amostra da amostra de borracha vulcanizada. Testou-se uma variedade

de propriedades mecânicas, e a Tabela 3 mostra os resultados. A Tabela 2 mostra as formulações de borracha combinada, sendo que a unidade foi parte em peso.

#### Exemplo 1

##### 1. Preparação da componente de borracha modificada:

(1) Preparação do látex de borracha de nitrila/butadieno reticulada via radiação:

[085] Adicionou-se um látex de borracha de nitrila/butadieno (NITRILE-26) tendo um teor de sólidos de 45% em peso com um aditivo de reticulação, triacrilato de trimetilolpropano, numa quantidade de 3% em peso em relação ao teor de sólidos do látex de borracha de nitrila/butadieno. Depois, submeteu-se a mistura à reticulação via radiação numa dose de radiação de 3,0 Mrad para preparar o látex de borracha de nitrila/butadieno reticulada via radiação no qual o tamanho médio de partícula das partículas de borracha de nitrila/butadieno reticulada é de 100 nm e o teor de gel é de 91%.

(2) Misturação e coagulação dos látexes:

[086] Adicionou-se o látex de borracha de nitrila/butadieno após a reticulação via radiação numa determinada razão de teor de sólidos num látex de borracha de estireno/butadieno polimerizado em emulsão não reticulado SBR1502, sendo que a relação em peso do teor de sólidos no látex de borracha de nitrila/butadieno reticulada via radiação para o teor de sólidos do látex de borracha de estireno/butadieno polimerizado em emulsão não reticulado foi de 50:50. Após agitação em alta velocidade num agitador por 15 minutos, executou-se a coagulação de acordo com o processo de coagulação de látex descrito acima para produzir uma borracha

modificada sólida componente A. A composição da solução de agente coagulante foi a mesma mostrada na Tabela 1.

2. Preparação da composição de borracha de estireno/butadieno polimerizada em emulsão e sua borracha vulcanizada:

[087] A componente de borracha modificada A obtida acima, como modificador, foi adicionada juntamente com outros aditivos na borracha bruta em bloco (borracha de estireno/butadieno polimerizado em emulsão SBR1500) para combinação para produzir a borracha combinada, cuja formulação (em partes em peso) está mostrada na Tabela 2. O processo de preparação da borracha composta e o processo de vulcanização foram os mesmos descritos acima. Processou-se a folha de corpo de prova de borracha vulcanizada em tiras padronizadas de corpo de prova para medir várias propriedades mecânicas. A Tabela 3 mostra os resultados.

#### Exemplo 2

1. Preparação da componente de borracha modificada:

[088] A preparação do látex de borracha de nitrila/butadieno reticulada via radiação e a mistura e coagulação dos látexes foram executados de acordo com o mesmo processo descrito no Exemplo 1, exceto que a relação em peso do teor de sólidos no látex de borracha de nitrila/butadieno reticulada via radiação para o teor de sólidos do látex de borracha de estireno/butadieno polimerizado em emulsão não reticulado mudou para 80:20. Obteve-se uma borracha modificada sólida componente B.

2. Preparação da composição de borracha de estireno/butadieno polimerizada em emulsão e sua borracha vulcanizada:

[089] A componente de borracha modificada B obtida acima, como modificador, foi adicionada juntamente com outros

aditivos na borracha bruta em bloco (borracha de estireno/butadieno polimerizado em emulsão SBR1500) para combinação para produzir a borracha combinada, cuja formulação (em partes em peso) está mostrada na Tabela 2. O processo de preparação da borracha composta e o processo de vulcanização foram os mesmos descritos acima. Processou-se a folha de corpo de prova de borracha vulcanizada em tiras padronizadas de corpo de prova para medir várias propriedades mecânicas. A Tabela 3 mostra os resultados.

#### Exemplo Comparativo 1

[090] Uma borracha bruta de borracha de estireno/butadieno pura polimerizada em emulsão (borracha de estireno/butadieno polimerizada em emulsão SBR1500) foi combinada e vulcanizada de acordo com os mesmos processos de composição e vulcanização descritos na etapa 2 do Exemplo 1. A formulação da borracha combinada de composição de borracha concreta foi listada na Tabela 2. A Tabela 3 mostra as propriedades da borracha vulcanizada.

Tabela 2 - Formulações dos Exemplos e Exemplo Comparativo

| Material                            | Ex. Comp. 1 | Exemplo 1 | Exemplo 2 |
|-------------------------------------|-------------|-----------|-----------|
| *SBR1500                            | 100         | 95        | 96,25     |
| Componente de borracha modificada A | ---         | 5         | ---       |
| Componente de borracha modificada B | ---         | ---       | 3,75      |
| Negro de fumo 3 <sup>#</sup>        | 50          | 50        | 50        |
| Óxido de zinco                      | 3           | 3         | 3         |
| Ácido esteárico                     | 1           | 1         | 1         |
| Enxofre                             | 1,75        | 1,75      | 1,75      |
| TBBS                                | 1           | 1         | 1         |
| Soma                                | 156,75      | 156,75    | 156,75    |

Tabela 3 - Desempenhos principais do Exemplo Comparativo e Exemplos

| Itens                                               | Ex. Comp. 1 | Exemplo 1 | Exemplo 2 | Padrões de teste |
|-----------------------------------------------------|-------------|-----------|-----------|------------------|
| Dureza (Shore A)                                    | 70          | 69        | 67        | GB/T531.1-2008   |
| Tensão de 300%/MPa                                  | 18,0        | 18,2      | 17,4      | GB/T528-1998     |
| Resistência à tração/MPa                            | 26,4        | 27,2      | 24,2      | GB/T528-1998     |
| Alongamento na ruptura/%                            | 407         | 422       | 386       | GB/T528          |
| Deformação permanente/%                             | 3           | ---       | 3         | GB/T528          |
| Elevação de temperatura de fadiga por compressão/°C | 38,25       | 38,7      | 39        | GB/T1687-1993    |
| Elasticidade de rebote/%                            | 50          | 50        | 50        | GB/T1681-2009    |
| Índice de resistência ao rolamento/%                | 100         | 97,9      | 97,8      | ---              |
| Índice de desgaste/%                                | 100         | 82,1      | 84,9      | GB/T1689-1998    |
| Resistência à derrapagem úmida/%                    | 100         | 106       | 116       | ---              |

[091] Como se pode observar dos resultados mostrados na Tabela 3, as borrachas vulcanizadas produzidas a partir da composição de borracha da presente invenção melhoraram simultaneamente índice de resistência ao rolamento, índice de desgaste e índice de resistência à derrapagem úmida, o que permitiu que a borracha vulcanizada não tivesse somente menor resistência ao rolamento e excelente resistência à derrapagem úmida, mas também excelente resistência ao desgaste. A razão foi que as partículas de borracha de nitrila/butadieno reticulada via radiação tendo estrutura reticulada foram uniformemente dispersadas com o tamanho de partícula fina de 50 a 200 nm na fase contínua de matriz de borracha de estireno/butadieno polimerizada em emulsão. Tais características da composição de borracha da presente invenção tornam a composição de borracha especialmente apropriada borracha de banda de rodagem. Uma vez que os três

parâmetros no "triângulo mágico" da composição de borracha da presente invenção melhoraram, pode ser possível ajustar as propriedades totais da composição de borracha adicionando outros aditivos de acordo com as exigências concretas das aplicações reais nos três parâmetros, deixando assim maior chance para a produção de borrachas de banda de rodagem satisfazendo diferentes exigências de propriedades.

(III) Exemplos e Exemplos Comparativos da mistura-padrão de borracha modificada e de composição de borracha de estireno/butadieno polimerizada em emulsão diluída em óleo

Matérias-primas:

[092] Látex de borracha de estireno/butadieno polimerizada em emulsão SBR1502: um teor de sólidos de 20% em peso, teor de unidades de estireno de 23% em peso, uma viscosidade Mooney de 50, obtenível de Qilu Petrochemical Corporation.

[093] Borracha de estireno/butadieno polimerizada em emulsão diluída em óleo: borracha bruta em bloco diluída em óleo com a marca SBR1712, obtenível de Qilu Petrochemical Corporation marca de China Petrochemical Corporation.

[094] Látex de borracha de nitrila/butadieno NITRILE-26 obtenível de TIANYUAN Chemical Industrial em Zhaodong.

[095] Negro de fumo N234 obtenível de TIANJIN DOLPHIN CARBON BLACK DEVELOPMENT CO. LTD.

[096] Óxido de zinco: obtenível comercialmente.

[097] Ácido esteárico: obtenível comercialmente.

[098] Enxofre: obtenível de LUOZHUANG em Linyi.

[099] Acelerador de TBBS: N-terciobutil-2-benzotiazol sulfenamida obtenível de JINSHAN em Zhengzhou.

[100] Cloreto de cálcio: obtenível comercialmente.

[101] Amido: obtenível comercialmente.

[102] Glicerol: obtenível comercialmente.

[103] Solução de ácido carbólico a 5%: obtenível comercialmente.

Processo para coagulação de látex:

[104] Formulou-se uma solução de agente coagulante de acordo com a formulação mostrada na Tabela 4. Depois, adicionou-se o látex de borracha na solução de agente coagulante numa quantidade equivalente ao peso da solução de agente coagulante. Após agitar por 15 minutos, obteve-se uma borracha sólida (borracha bruta) filtrando, lavando e secando.

Tabela 4

| Cloreto de cálcio | Amido     | Glicerol  | Solução de ácido carbólico a 5% em peso | Água                                                                                |
|-------------------|-----------|-----------|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 8 partes          | 0,8 parte | 0,3 parte | 2 partes                                | Quantidade suficiente para 100 partes de peso total da solução de agente coagulante |

Observação: Na Tabela 4 "parte(s)" indica parte(s) em peso.

Preparação da borracha combinada e processo de vulcanização:

Seção I:

[105] Executou-se a operação num misturador Banbury (um produto de Farrel Bridge Corporation, UK) tendo uma capacidade de 1,57 L e velocidade de rotor de 80 rpm. O processo concreto compreendeu adicionar, respectivamente, a borracha bruta de estireno/butadieno polimerizada em emulsão diluída em óleo ou adicionar a componente de borracha modificada da presente invenção, e borracha bruta de estireno/butadieno polimerizada em emulsão diluída em óleo, negro de fumo e outros aditivos (exceto enxofre e

acelerador), abaixar o parafuso de cobertura e combinar por 3 minutos, e depois descarregar a borracha (numa temperatura de 150-160°C).

#### Seção II:

[106] Após adicionar enxofre e acelerador na borracha composta tal como se descreveu acima na seção I, o material foi reduzido através de um laminador de dois cilindros XK-160 (produzido por Shang Hai Rubber Machinery Factory) por 6 vezes, depois dividido em bateladas. Depois a mistura foi vulcanizada a 160°C de acordo com um tempo de sulfuração positiva  $T_{90}$ , e depois disso preparou-se uma tira de amostra da amostra de borracha vulcanizada. Testou-se uma variedade de propriedades mecânicas, e a Tabela 6 mostra os resultados. A Tabela 5 mostra as formulações de borracha combinada, sendo que a unidade foi parte em peso.

#### Exemplos 3 e 4

##### 1. Preparação da mistura-padrão de borracha modificada:

(1) Preparação do látex de borracha de nitrila/butadieno reticulada via radiação:

[107] Adicionou-se um látex de borracha de nitrila/butadieno (NITRILE-26) tendo um teor de sólidos de 45% em peso com um aditivo de reticulação, triacrilato de trimetilolpropano, numa quantidade de 3% em peso em relação ao teor de sólidos do látex de borracha de nitrila/butadieno. Depois, submeteu-se a mistura à reticulação via radiação numa dose de radiação de 3,0 Mrad para preparar o látex de borracha de nitrila/butadieno reticulada via radiação no qual o tamanho médio de partícula das partículas de borracha de nitrila/butadieno reticulada é de 100 nm e o teor de gel é de 91%.

(2) Misturação e coagulação dos látexes:

[108] Adicionou-se o látex de borracha de nitrila/butadieno após a reticulação via radiação numa determinada razão de teor de sólidos num látex de borracha de estireno/butadieno polimerizado em emulsão não reticulado SBR1502, sendo que a relação em peso do teor de sólidos no látex de borracha de nitrila/butadieno reticulada via radiação para o teor de sólidos do látex de borracha de estireno/butadieno polimerizado em emulsão não reticulado foi de 50:50. Após agitação em alta velocidade num agitador por 15 minutos, executou-se a coagulação de acordo com o processo de coagulação de látex descrito acima para produzir uma mistura-padrão de borracha modificada sólida A. A composição da solução de agente coagulante foi a mesma mostrada na Tabela 4.

2. Preparação da composição de borracha de estireno/butadieno polimerizada em emulsão diluída em óleo e sua borracha vulcanizada:

[109] A mistura-padrão de borracha modificada A obtida acima, como modificador, foi adicionada juntamente com outros aditivos na borracha bruta em bloco (borracha de estireno/butadieno polimerizado em emulsão diluída em óleo SBR1712) para combinação para produzir a borracha combinada, cuja formulação (em partes em peso) está mostrada na Tabela 5. O processo de preparação da borracha composta e o processo de vulcanização foram os mesmos descritos acima. Processou-se a folha de corpo de prova de borracha vulcanizada em tiras padronizadas de corpo de prova para medir várias propriedades mecânicas. A Tabela 6 mostra os resultados.

Exemplos 5 e 6

1. Preparação da mistura-padrão de borracha modificada:

[110] A preparação do látex de borracha de nitrila/butadieno reticulada via radiação e a misturação e coagulação dos látexes foram executados de acordo com o mesmo processo descrito no Exemplo 3, exceto que a relação em peso do teor de sólidos no látex de borracha de nitrila/butadieno reticulada via radiação para o teor de sólidos do látex de borracha de estireno/butadieno polimerizado em emulsão não reticulado mudou para 80:20. Obteve-se uma mistura-padrão de borracha modificada sólida B.

2. Preparação da composição de borracha de estireno/butadieno polimerizada em emulsão diluída em óleo e sua borracha vulcanizada:

[111] A mistura-padrão de borracha modificada B obtida acima, como modificador, foi adicionada juntamente com outros aditivos na borracha bruta em bloco (borracha de estireno/butadieno polimerizado em emulsão diluída em óleo SBR1712) para combinação para produzir a borracha combinada, cuja formulação (em partes em peso) está mostrada na Tabela 5. O processo de preparação da borracha composta e o processo de vulcanização foram os mesmos descritos acima. Processou-se a folha de corpo de prova de borracha vulcanizada em tiras padronizadas de corpo de prova para medir várias propriedades mecânicas. A Tabela 6 mostra os resultados.

Exemplo Comparativo 2

[112] Uma borracha bruta diluída em óleo de borracha de estireno/butadieno pura polimerizada em emulsão (borracha de estireno/butadieno polimerizada em emulsão diluída em óleo SBR1712) foi combinada e vulcanizada de acordo com os mesmos processos de composição e vulcanização descritos na etapa 2

do Exemplo 3. A formulação da borracha combinada de composição de borracha concreta foi listada na Tabela 5. A Tabela 6 mostra as propriedades da borracha vulcanizada.

Tabela 5 - Formulações do Exemplo Comparativo e Exemplos

| Material                            | Exemplo Comparativo 2 | Ex. 3  | Ex. 4  | Ex. 5  | Ex. 6  |
|-------------------------------------|-----------------------|--------|--------|--------|--------|
| *SBR1712                            | 100                   | 100    | 100    | 100    | 100    |
| Componente de borracha modificada A | —                     | 11     | 16     | —      | —      |
| Componente de borracha modificada b | —                     | —      | —      | 7      | 10     |
| Negro de fumo 3 <sup>#</sup>        | 50                    | 50     | 50     | 50     | 50     |
| Óxido de zinco                      | 3                     | 3      | 3      | 3      | 3      |
| Ácido esteárico                     | 1                     | 1      | 1      | 1      | 1      |
| Enxofre                             | 1,75                  | 1,75   | 1,75   | 1,75   | 1,75   |
| TBBS                                | 1                     | 1      | 1      | 1      | 1      |
| Soma                                | 156,75                | 156,75 | 156,75 | 156,75 | 156,75 |

Tabela 6 - Desempenhos principais do Exemplo Comparativo e Exemplos

| Itens                                               | Exemplo Comparativo 2 | Ex. 3 | Ex. 4 | Ex. 5 | Ex. 6 | Padrões de teste |
|-----------------------------------------------------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|------------------|
| Dureza (Shore A)                                    | 61                    | 64    | 64    | 63    | 64    | GB/T531.1-2008   |
| Tensão de 300%/MPa                                  | 11,2                  | 13,9  | 14,2  | 13,7  | 14,2  | GB/T528-1998     |
| Resistência à tração/MPa                            | 20,2                  | 19,6  | 20,1  | 20,1  | 18,8  | GB/T528-1998     |
| Alongamento na ruptura/%                            | 485                   | 423   | 407   | 418   | 382   | GB/T528          |
| Deformação permanente/%                             | 17                    | 11    | 13    | 14    | 9     | GB/T528          |
| Elevação de temperatura de fadiga por compressão/°C | 33,4                  | 35,6  | 34,2  | 33,9  | 33,8  | GB/T1687-1993    |
| Elasticidade de rebote/%                            | 39                    | 40    | 39    | 39    | 39    | GB/T1681-2009    |
| Índice de resistência ao rolamento/%                | 100                   | 94,3  | 93,9  | 97,6  | 95,8  | ——               |
| Índice de desgaste/%                                | 100                   | 62,7  | 96,5  | 95,1  | 85,9  | GB/T 1689-1998   |
| Resistência à derrapagem úmida/%                    | 100                   | 108   | 105   | 110   | 110   | ——               |

[113] Como se pode observar dos resultados mostrados na Tabela 6, as borrachas vulcanizadas produzidas a partir da composição de borracha da presente invenção melhoraram simultaneamente índice de resistência ao rolamento, índice de desgaste e índice de resistência à derrapagem úmida, o que permitiu que a borracha vulcanizada não tivesse somente menor resistência ao rolamento e excelente resistência à derrapagem úmida, mas também excelente resistência ao desgaste. A razão foi que as partículas de borracha de nitrila/butadieno reticulada via radiação tendo estrutura reticulada foram uniformemente dispersadas com o tamanho de partícula fina de

50 a 200 nm na fase contínua de matriz de borracha de estireno/butadieno polimerizada em emulsão. Tais características da composição de borracha da presente invenção tornam a composição de borracha especialmente apropriada borracha de banda de rodagem. Uma vez que os três parâmetros no "triângulo mágico" da composição de borracha da presente invenção melhoraram, pode ser possível ajustar as propriedades totais da composição de borracha adicionando outros aditivos de acordo com as exigências concretas das aplicações reais nos três parâmetros, deixando assim maior chance para a produção de borrachas de banda de rodagem satisfazendo diferentes exigências de propriedades.

(IV) Exemplos e Exemplos Comparativos da mistura-padrão de borracha modificada e de composição de borracha de polibutadieno

Matérias-primas:

[114] Látex de borracha de estireno/butadieno polimerizada em emulsão SBR1502: um teor de sólidos de 20% em peso, teor de unidades de estireno de 23% em peso, uma viscosidade Mooney de 50, obtenível de Qilu Petrochemical Corporation.

[115] Látex de borracha de polibutadieno BR9000 obtenível de Yanshan Petrochemical Corporation marca de China Petrochemical Corporation.

[116] Látex de borracha de nitrila/butadieno NITRILE-26 obtenível de TIANYUAN Chemical Industrial em Zhaodong.

[117] Negro de fumo N234 obtenível de TIANJIN DOLPHIN CARBON BLACK DEVELOPMENT CO. LTD.

[118] Óxido de zinco: obtenível comercialmente.

[119] Ácido esteárico: obtenível comercialmente.

[120] Enxofre: obtenível de LUOZHUANG em Linyi.

[121] Acelerador de TBBS: N-terciobutil-2-benzotiazol sulfenamida obtenível de JINSHAN em Zhengzhou.

[122] Cloreto de cálcio: obtenível comercialmente.

[123] Amido: obtenível comercialmente.

[124] Glicerol: obtenível comercialmente.

[125] Solução de ácido carbólico a 5%: obtenível comercialmente.

Processo para coagulação de látex:

[126] Formulou-se uma solução de agente coagulante de acordo com a formulação mostrada na Tabela 7. Depois, adicionou-se o látex de borracha na solução de agente coagulante numa quantidade equivalente ao peso da solução de agente coagulante. Após agitar por 15 minutos, obteve-se uma borracha sólida (borracha bruta) filtrando, lavando e secando.

Tabela 7

| Cloreto de cálcio | Amido     | Glicerol  | Solução de ácido carbólico a 5% em peso | Água                                                                                |
|-------------------|-----------|-----------|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 8 partes          | 0,8 parte | 0,3 parte | 2 partes                                | Quantidade suficiente para 100 partes de peso total da solução de agente coagulante |

Observação: Na Tabela 7 "parte(s)" indica parte(s) em peso.

Preparação da borracha combinada e processo de vulcanização:

Seção I:

[127] Executou-se a operação num misturador Banbury (um produto de Farrel Bridge Corporation, UK) tendo uma capacidade de 1,57 L e velocidade de rotor de 80 rpm. O processo concreto compreendeu adicionar, respectivamente, a borracha bruta de polibutadieno ou adicionar a componente de borracha modificada da presente invenção, e borracha bruta de

polibutadieno, negro de fumo e outros aditivos (exceto enxofre e acelerador), abaixar o parafuso de cobertura e combinar por 3 minutos, e depois descarregar a borracha (numa temperatura de 150-160°C).

#### Seção II:

[128] Após adicionar enxofre e acelerador na borracha composta tal como se descreveu acima na seção I, o material foi reduzido através de um laminador de dois cilindros XK-160 (produzido por Shang Hai Rubber Machinery Factory) por 6 vezes, depois dividido em bateladas. Depois a mistura foi vulcanizada a 160°C de acordo com um tempo de sulfuração positiva  $T_{90}$ , e depois disso preparou-se uma tira de amostra da amostra de borracha vulcanizada. Testou-se uma variedade de propriedades mecânicas, e a Tabela 9 mostra os resultados. A Tabela 8 mostra as formulações de borracha combinada, sendo que a unidade foi parte em peso.

#### Exemplo 7

##### 1. Preparação da mistura-padrão de borracha modificada:

(1) Preparação do látex de borracha de nitrila/butadieno reticulada via radiação:

[129] Adicionou-se um látex de borracha de nitrila/butadieno (NITRILE-26) tendo um teor de sólidos de 45% em peso com um aditivo de reticulação, triacrilato de trimetilolpropano, numa quantidade de 3% em peso em relação ao teor de sólidos do látex de borracha de nitrila/butadieno. Depois, submeteu-se a mistura à reticulação via radiação numa dose de radiação de 3,0 Mrad para preparar o látex de borracha de nitrila/butadieno reticulada via radiação no qual o tamanho médio de partícula das partículas de borracha de nitrila/butadieno reticulada é de 100 nm e o teor de gel é de

91%.

(2) Misturação e coagulação dos látexes:

[130] Adicionou-se o látex de borracha de nitrila/butadieno após a reticulação via radiação numa determinada razão de teor de sólidos num látex de borracha de estireno/butadieno polimerizado em emulsão não reticulado SBR1502, sendo que a relação em peso do teor de sólidos no látex de borracha de nitrila/butadieno reticulada via radiação para o teor de sólidos do látex de borracha de estireno/butadieno polimerizado em emulsão não reticulado foi de 80:20. Após agitação em alta velocidade num agitador por 15 minutos, executou-se a coagulação de acordo com o processo de coagulação de látex descrito acima para produzir uma mistura-padrão de borracha modificada sólida A. A composição da solução de agente coagulante foi a mesma mostrada na Tabela 7.

2. Preparação da composição de borracha de polibutadieno e sua borracha vulcanizada:

[131] A mistura-padrão de borracha modificada obtida acima, como modificador, foi adicionada juntamente com outros aditivos na borracha bruta em bloco (borracha de polibutadieno SBR9000) para combinação para produzir a borracha combinada, cuja formulação (em partes em peso) está mostrada na Tabela 8. O processo de preparação da borracha composta e o processo de vulcanização foram os mesmos descritos acima. Processou-se a folha de corpo de prova de borracha vulcanizada em tiras padronizadas de corpo de prova para medir várias propriedades mecânicas. A Tabela 9 mostra os resultados.

Exemplo Comparativo 3

[132] Uma borracha bruta de polibutadieno puro (borracha de polibutadieno SBR9000) foi combinada e vulcanizada de acordo com os mesmos processos de composição e vulcanização descritos na etapa 2 do Exemplo 7. A formulação da borracha combinada de composição de borracha concreta foi listada na Tabela 8. A Tabela 9 mostra as propriedades da borracha vulcanizada.

Tabela 8 - Formulações do Exemplo Comparativo e Exemplo

| Material                              | Exemplo Comparativo 3 | Exemplo 7 |
|---------------------------------------|-----------------------|-----------|
| *BR9000                               | 100                   | 100       |
| Mistura-padrão de borracha modificada | —                     | 10        |
| Negro de fumo 3 <sup>#</sup>          | 50                    | 50        |
| Óxido de zinco                        | 3                     | 3         |
| Ácido esteárico                       | 1                     | 1         |
| Enxofre                               | 1,75                  | 1,75      |
| TBBS                                  | 1                     | 1         |
| Soma                                  | 156,75                | 156,75    |

Tabela 9 - Desempenhos principais do Exemplo Comparativo e Exemplo

| Itens                                               | Exemplo Comparativo 3 | Exemplo 7 | Padrões de teste |
|-----------------------------------------------------|-----------------------|-----------|------------------|
| Dureza (Shore A)                                    | 58                    | 59        | GB/T531.1-2008   |
| Tensão de 300%/MPa                                  | 9,70                  | 10,8      | GB/T528-1998     |
| Resistência à tração/MPa                            | 14,9                  | 15,2      | GB/T528-1998     |
| Alongamento na ruptura/%                            | 416                   | 372       | GB/T528          |
| Deformação permanente/%                             | 6                     | 2         | GB/T528          |
| Elevação de temperatura de fadiga por compressão/°C | 39,7                  | 39,2      | GB/T1687-1993    |
| Elasticidade de rebote/%                            | 55                    | 55        | GB/T1681-2009    |
| Índice de resistência ao rolamento/%                | 100                   | 124       | GB/T 1689-1998   |
| Índice de desgaste/%                                | 100                   | 112       | ——               |
| Resistência à derrapagem úmida/%                    | 100                   | 98,8      | ——               |

[133] Como se pode observar dos resultados mostrados na Tabela 9, a borracha de polibutadieno mostra por se excelente resistência ao desgaste, mas resistência à derrapagem úmida inadequada. A composição de borracha da presente invenção manteve a boa resistência ao desgaste da borracha de polibutadieno e ainda aumentou notavelmente o índice de resistência à derrapagem úmida, diminuindo enquanto a resistência ao rolamento, que permitiu que a borracha vulcanizada produzida tenha não apenas menor resistência ao rolamento e excelente resistência à derrapagem úmida, mas também excelente resistência ao desgaste. A razão foi que as

partículas de borracha de nitrila/butadieno reticulada via radiação tendo estrutura reticulada foram uniformemente dispersadas com o tamanho de partícula fina de 50 a 200 nm na fase contínua de matriz de borracha de polibutadieno. Tais características da composição de borracha da presente invenção tornam a composição de borracha especialmente apropriada borracha de banda de rodagem. Pode ser possível ajustar as propriedades totais da composição de borracha adicionando outros aditivos de acordo com as exigências concretas das aplicações reais nos três parâmetros, deixando assim maior chance para a produção de borrachas de banda de rodagem satisfazendo diferentes exigências de propriedades.

(V) Exemplos e Exemplos Comparativos da mistura-padrão de borracha modificada e de composição de borracha de estireno/butadieno polimerizada em solução

Matérias-primas:

[134] Látex de borracha de estireno/butadieno polimerizada em emulsão SBR1502: um teor de sólidos de 20% em peso, teor de unidades de estireno de 23% em peso, uma viscosidade Mooney de 50, obtenível de Qilu Petrochemical Corporation.

[135] Borracha de estireno/butadieno polimerizada em solução por processo de polimerização em solução: borracha bruta em bloco T2000R, obtenível de SHANGHAI GAOQIAO Petrochemical Corporation marca de China Petrochemical Corporation.

[136] Látex de borracha de nitrila/butadieno NITRILE-26 obtenível de TIANYUAN Chemical Industrial em Zhaodong.

[137] Negro de fumo N234 obtenível de TIANJIN DOLPHIN CARBON BLACK DEVELOPMENT CO. LTD.

[138] Óxido de zinco: obtenível comercialmente.

[139] Ácido esteárico: obtenível comercialmente.

[140] Enxofre: obtenível de LUOZHUANG em Linyi.

[141] Acelerador de TBBS: N-terciobutil-2-benzotiazol sulfenamida obtenível de JINSHAN em Zhengzhou.

[142] Cloreto de cálcio: obtenível comercialmente.

[143] Amido: obtenível comercialmente.

[144] Glicerol: obtenível comercialmente.

[145] Solução de ácido carbólico a 5%: obtenível comercialmente.

Processo para coagulação de látex:

[146] Formulou-se uma solução de agente coagulante de acordo com a formulação mostrada na Tabela 10. Depois, adicionou-se o látex de borracha na solução de agente coagulante numa quantidade equivalente ao peso da solução de agente coagulante. Após agitar por 15 minutos, obteve-se uma borracha sólida (borracha bruta) filtrando, lavando e secando.

Tabela 10

| Cloreto de cálcio | Amido     | Glicerol  | Solução de ácido carbólico a 5% em peso | Água                                                                                |
|-------------------|-----------|-----------|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 8 partes          | 0,8 parte | 0,3 parte | 2 partes                                | Quantidade suficiente para 100 partes de peso total da solução de agente coagulante |

Observação: Na Tabela 10 "parte(s)" indica parte(s) em peso.

Preparação da borracha combinada e processo de vulcanização:

Seção I:

[147] Executou-se a operação num misturador Banbury (um produto de Farrel Bridge Corporation, UK) tendo uma capacidade de 1,57 L e velocidade de rotor de 80 rpm. O processo concreto compreendeu adicionar, respectivamente, a

borracha bruta de polibutadieno ou adicionar a componente de borracha modificada da presente invenção, e borracha bruta de polibutadieno, negro de fumo e outros aditivos (exceto enxofre e acelerador), abaixar o parafuso de cobertura e combinar por 3 minutos, e depois descarregar a borracha (numa temperatura de 150-160°C).

#### Seção II:

[148] Após adicionar enxofre e acelerador na borracha composta tal como se descreveu acima na seção I, o material foi reduzido através de um laminador de dois cilindros XK-160 (produzido por Shang Hai Rubber Machinery Factory) por 6 vezes, depois dividido em bateladas. Depois a mistura foi vulcanizada a 160°C de acordo com um tempo de sulfuração positiva  $T_{90}$ , e depois disso preparou-se uma tira de amostra da amostra de borracha vulcanizada. Testou-se uma variedade de propriedades mecânicas, e a Tabela 12 mostra os resultados. A Tabela 11 mostra as formulações de borracha combinada, sendo que a unidade foi parte em peso.

#### Exemplo 8

##### 1. Preparação da componente de borracha modificada:

(1) Preparação do látex de borracha de nitrila/butadieno reticulada via radiação:

[149] Adicionou-se um látex de borracha de nitrila/butadieno (NITRILE-26) tendo um teor de sólidos de 45% em peso com um aditivo de reticulação, triacrilato de trimetilolpropano, numa quantidade de 3% em peso em relação ao teor de sólidos do látex de borracha de nitrila/butadieno. Depois, submeteu-se a mistura à reticulação via radiação numa dose de radiação de 3,0 Mrad para preparar o látex de borracha de nitrila/butadieno reticulada via radiação no qual

o tamanho médio de partícula das partículas de borracha de nitrila/butadieno reticulada é de 100 nm e o teor de gel é de 91%.

(2) Misturação e coagulação dos látexes:

[150] Adicionou-se o látex de borracha de nitrila/butadieno após a reticulação via radiação numa determinada razão de teor de sólidos num látex de borracha de estireno/butadieno polimerizado em emulsão não reticulado SBR1502, sendo que a relação em peso do teor de sólidos no látex de borracha de nitrila/butadieno reticulada via radiação para o teor de sólidos do látex de borracha de estireno/butadieno polimerizado em emulsão não reticulado foi de 80:20. Após agitação em alta velocidade num agitador por 15 minutos, executou-se a coagulação de acordo com o processo de coagulação de látex descrito acima para produzir uma borracha modificada sólida componente 1. A composição da solução de agente coagulante foi a mesma mostrada na Tabela 10.

2. Preparação da composição de borracha de estireno/butadieno e sua borracha vulcanizada:

[151] A componente de borracha modificada obtida acima, como modificador, foi adicionada juntamente com outros aditivos na borracha bruta em bloco (borracha de estireno/butadieno polimerizada em solução T2000R) para combinação para produzir a borracha combinada, cuja formulação (em partes em peso) está mostrada na Tabela 11. O processo de preparação da borracha composta e o processo de vulcanização foram os mesmos descritos acima. Processou-se a folha de corpo de prova de borracha vulcanizada em tiras padronizadas de corpo de prova para medir várias propriedades mecânicas. A Tabela 12 mostra os resultados.

## Exemplo Comparativo 4

Uma borracha bruta de estireno/butadieno polimerizado em solução puro (borracha de estireno/butadieno polimerizada em solução T2000R) foi combinada e vulcanizada de acordo com os mesmos processos de composição e vulcanização descritos na etapa 2 do Exemplo 8. A formulação da borracha combinada de composição de borracha concreta foi listada na Tabela 11. A Tabela 12 mostra as propriedades da borracha vulcanizada.

Tabela 11 - Formulações do Exemplo Comparativo e Exemplo

| Material                            | Exemplo Comparativo 4 | Exemplo 8 |
|-------------------------------------|-----------------------|-----------|
| *T2000R                             | 100                   | 91,25     |
| Componente de borracha modificada 1 | —                     | 8,75      |
| Negro de fumo 3 <sup>#</sup>        | 50                    | 50        |
| Óxido de zinco                      | 3                     | 3         |
| Ácido esteárico                     | 1                     | 1         |
| Enxofre                             | 1,75                  | 1,75      |
| TBBS                                | 1                     | 1         |
| Soma                                | 156,75                | 156,75    |

Tabela 12 - Desempenhos principais do Exemplo Comparativo e Exemplo

| Itens                                               | Exemplo Comparativo 3 | Exemplo 7 | Padrões de teste |
|-----------------------------------------------------|-----------------------|-----------|------------------|
| Dureza (Shore A)                                    | 66                    | 68        | GB/T531.1-2008   |
| Tensão de 300%/MPa                                  | 17,0                  | --        | GB/T528-1998     |
| Resistência à tração/MPa                            | 22,7                  | --        | GB/T528-1998     |
| Alongamento na ruptura/%                            | 375                   | 346       | GB/T528          |
| Elevação de temperatura de fadiga por compressão/°C | 41,4                  | 37,3      | GB/T1687-1993    |
| Elasticidade de rebote/%                            | 56                    | 55        | GB/T1681-2009    |
| Índice de desgaste/%                                | 100                   | 94,9      | GB/T 1689-1998   |
| Índice de resistência ao rolamento/%                | 100                   | 133       | —                |
| Índice de resistência à derrapagem úmida/%          | 100                   | 100       |                  |

Como se pode observar dos resultados mostrados na Tabela 12, a borracha de estireno/butadieno polimerizada em solução mostra per se excelente resistência ao rolamento. A composição de borracha da presente invenção manteve a baixa resistência ao rolamento da borracha de estireno/butadieno polimerizada em solução e ainda aumentou o índice de desgaste e a resistência à derrapagem úmida, que permitiu que a borracha vulcanizada produzida tenha não apenas menor resistência ao rolamento e excelente resistência à derrapagem úmida, mas também excelente resistência ao desgaste. A razão foi que as partículas de borracha de nitrila/butadieno reticulada via radiação tendo estrutura reticulada foram uniformemente dispersadas com o tamanho de partícula fina de

50 a 200 nm na fase contínua de matriz de borracha de polibutadieno. Tais características da composição de borracha da presente invenção tornam a composição de borracha especialmente apropriada borracha de banda de rodagem. Pode ser possível ajustar as propriedades totais da composição de borracha adicionando outros aditivos de acordo com as exigências concretas das aplicações reais nos três parâmetros, deixando assim maior chance para a produção de borrachas de banda de rodagem satisfazendo diferentes exigências de propriedades.

REIVINDICAÇÕES

1. Mistura-padrão de borracha modificada, consistindo de uma borracha não reticulada e partículas de borracha tendo estrutura reticulada por radiação dispersas nela, dita mistura-padrão sendo caracterizada pelo fato de as partículas de borracha tendo estrutura reticulada por radiação serem partículas de borracha sintética e/ou partículas de borracha natural com um tamanho médio de partícula de 20 a 500 nm, preferivelmente 50 a 200 nm, mais preferivelmente, 70 a 200 nm, e um teor de gel 60% em peso ou maior, preferivelmente, 75% em peso ou maior, e a borracha não reticulada é uma borracha de estireno/butadieno; e sendo que a relação em peso de partículas de borracha tendo estrutura reticulada por radiação para a borracha não reticulada é maior que 20:80 e menor ou igual a 80:20.

2. Mistura-padrão de borracha modificada, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de as partículas de borracha tendo estrutura reticulada por radiação serem uma ou mais selecionadas do grupo consistindo de partículas de borracha natural, partículas de borracha de estireno/butadieno, partículas de borracha de estireno/butadieno carboxilada, partículas de borracha de nitrila/butadieno, partículas de borracha de nitrila/butadieno carboxilada, partículas de borracha de cloropreno, partículas de borracha de polibutadieno, partículas de borracha de silicone, partículas de borracha acrílica, partículas de borracha de estireno/butadieno/vinilpiridina; preferivelmente, uma ou mais selecionadas do grupo consistindo de partículas de borracha de nitrila-butadieno, partículas de borracha de estireno-butadieno-vinilpiridina,

partículas de borracha de estireno-butadieno, partículas de borracha de estireno-butadieno carboxilada, mais preferivelmente, uma ou mais selecionadas a partir do grupo consistindo de partículas de borracha de estireno-butadieno-vinilpiridina, partículas de borracha de nitrila-butadieno; mais preferivelmente, partículas de borracha de nitrila-butadieno.

3. Mistura-padrão de borracha modificada, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizada pelo fato de as partículas de borracha tendo estrutura reticulada por radiação serem de estrutura homogênea.

4. Mistura-padrão de borracha modificada, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizada pelo fato de a relação em peso das partículas de borracha tendo estrutura reticulada por radiação para a borracha não reticulada ser de 30:70-80:20, preferivelmente, 40:60-80:20.

5. Mistura-padrão de borracha modificada, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizada pelo fato de a mistura-padrão de borracha modificada ser obtida através da mistura homogênea de componentes compreendendo o látex de borracha não reticulada por radiação e um látex de partículas de borracha tendo estrutura reticulada por radiação e depois coagulá-los, sendo que o látex das partículas de borracha tendo estrutura reticulada por radiação é um látex de borracha obtido por reticulação via radiação.

6. Processo de preparação da mistura-padrão de borracha modificada, conforme definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, caracterizado pelo fato de compreender as seguintes etapas:

(1) submeter um látex de borracha sintética e/ou de borracha natural à reticulação via radiação e prover assim as partículas de borracha sintética e/ou de borracha natural no látex com uma estrutura reticulada, o dito teor de gel e um tamanho médio de partícula fixado na dita faixa de tamanho médio de partícula;

(2) misturar até homogeneidade o látex reticulado via radiação da borracha sintética e/ou da borracha natural acima com um látex da borracha não reticulada de acordo com a dita relação em peso das partículas de borracha tendo estrutura reticulada por radiação para a borracha não reticulada;

(3) coagular os látices misturados acima para obter a dita mistura-padrão de borracha modificada.

7. Processo de preparação, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de o látex de borracha sintética e/ou de borracha natural ser um ou mais selecionados do grupo consistindo de látex de borracha natural, látex de borracha de estireno/butadieno, látex de borracha de estireno/butadieno carboxilada, látex de borracha de nitrila/butadieno, látex de borracha de nitrila/butadieno carboxilada, látex de borracha de cloropreno, látex de borracha de polibutadieno, látex de borracha de silicone ou látex de borracha acrílica, látex de borracha de estireno/butadieno/vinil-piridina e do gênero; preferivelmente, um ou mais selecionados do grupo consistindo de látex de borracha de nitrila-butadieno, látex de borracha de estireno-butadieno-vinil-piridina, látex de borracha de estireno-butadieno, látex de borracha de estireno-butadieno carboxilado; mais preferivelmente um ou mais selecionado do grupo consistindo de látex de borracha de estireno-butadieno-

vinilpiridina, látex de borracha de nitrila-butadieno, mais preferivelmente, látex de borracha de nitrila-butadieno.

8. Composição de borracha, caracterizada pelo fato de compreender uma combinação da mistura-padrão de borracha modificada, conforme definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, e uma borracha-base, sendo que a mistura-padrão de borracha modificada está presente numa quantidade de 1 a 70 partes em peso, preferivelmente 1 a 40 partes em peso e, mais preferivelmente, 1 a 30 partes em peso, em relação a 100 partes em peso da borracha-base.

9. Composição de borracha, de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de a borracha-base ser uma ou mais selecionadas do grupo consistindo de borracha natural, borracha natural modificada, borracha sintética; tal como uma ou mais selecionadas do grupo consistindo de borracha natural, borracha de estireno-butadieno polimerizada em solução, ou seus produtos estendidos em óleo, uma borracha de estireno-butadieno polimerizada em emulsão ou seus produtos estendidos em óleo, e borracha de polibutadieno ou seus produtos estendidos em óleo; preferivelmente, qualquer um ou mais selecionados do grupo consistindo de borracha de estireno-butadieno polimerizada em solução ou seus produtos estendidos em óleo, borracha de estireno-butadieno polimerizado em emulsão ou seus produtos estendidos em óleo e borracha de polibutadieno ou seus produtos estendidos em óleo .

10. Processo de preparação da composição de borracha, conforme definida em qualquer uma das reivindicações 8 ou 9, caracterizado pelo fato de compreender uma etapa de combinar a mistura-padrão de borracha modificada e a borracha-base nas

ditas quantidades para obter uma composição de borracha.

11. Processo de preparação, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de o processo de preparação da mistura-padrão de borracha modificada compreender as seguintes etapas:

(1) submeter um látex de borracha sintética e/ou de borracha natural à reticulação via radiação e prover assim as partículas de borracha sintética e/ou de borracha natural no látex com uma estrutura reticulada, o dito teor de gel e um tamanho médio de partícula fixados na dita faixa de tamanho médio de partícula;

(2) misturar até homogeneidade o látex reticulado via radiação da borracha sintética e/ou da borracha natural acima com um látex da borracha não reticulada de acordo com a dita relação em peso das partículas de borracha tendo estrutura reticulada por radiação para a borracha não reticulada;

(3) coagular os látices misturados acima para obter a dita mistura-padrão de borracha modificada.

12. Borracha vulcanizada, caracterizada pelo fato de ser produzida a partir da composição de borracha, conforme definida em qualquer uma das reivindicações 8 ou 9.