



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

(21) **PI0708861-2 A2**

(22) Data de Depósito: 14/03/2007  
(43) Data da Publicação: 14/06/2011  
(RPI 2110)



(51) *Int.Cl.:*  
C08K 3/36 2006.01  
C08K 9/04 2006.01  
C08L 83/00 2006.01  
H01L 31/0216 2006.01

(54) Título: **PROCESSO PARA PREPARAR COMPOSIÇÃO DE BORRACHA, COMPOSIÇÃO DE BORRACHA OBTIDA A PARTIR DO MESMO, E USO DA MESMA**

(30) Prioridade Unionista: 17/03/2006 EP 06 111326.2,  
27/03/2006 US 60/785,983

(73) Titular(es): Akzo Nobel N.V

(72) Inventor(es): Auke Gerardus Talma, Elwin Schomaker ,  
Rudolf Anthonius Maria Venderbosch

(74) Procurador(es): Dannemann ,Siemsen, Bigler &  
Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007052385 de 14/03/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/107485 de 27/09/2007

(57) Resumo: PROCESSO PARA PREPARAR COMPOSIÇÃO DE BORRACHA, COMPOSIÇÃO DE BORRACHA OBTIDA A PARTIR DO MESMO, E USO DA MESMA. A presente invenção refere-se a um processo para preparar um precursor de borracha ou uma composição de borracha compreendendo um material particulado inorgânico modificado contendo oxigênio compreendendo as etapas de: a) preparar uma mistura do material particulado inorgânico modificado contendo oxigênio e um primeiro solvente; e b1) adicionar a mistura a um precursor de borracha compreendendo pelo menos um polímero e opcionalmente um segundo solvente; ou b2) adicionar a mistura à composição de borracha compreendendo pelo menos um monômero de um precursor de borracha e opcionalmente um segundo solvente, e polimerizar o(s) monômero(s) para formar um precursor de borracha; c) opcionalmente reticular o precursor de borracha na presença de um agente de reticulação para formar uma composição de borracha; e d) opcionalmente remover os primeiro e/ou segundo solventes antes, durante ou depois de qualquer uma das etapas b1), b2), e c). A invenção refere-se ainda a composições de borracha compreendendo borracha e um material particulado inorgânico contendo oxigênio modificado com um agente de acoplamento.



PI0708861-2

**Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "PROCESSO PARA PREPARAR COMPOSIÇÃO DE BORRACHA, COMPOSIÇÃO DE BORRACHA OBTIDA A PARTIR DO MESMO, E USO DA MESMA".**

5 A presente invenção refere-se a um processo para preparar uma composição de borrachas compreendendo borracha e um material particu-

lado inorgânico contendo oxigênio modificado com um agente de acoplamento.

10 Tais processos são conhecidos através do documento US 6.509.423, onde a preparação de uma composição de borracha de silicone compreendendo um organo-polissiloxano, um organohidrogenossilano, um carga inorgânica, e um catalisador de hidrossililação é revelada. A carga inorgânica geralmente tem um tamanho de partícula médio de 0,1 a 500  $\mu\text{m}$ . Estas cargas inorgânicas também podem ser tratadas com um composto de organossilício.

15 No documento US 6.830.811 está descrito um processo para preparar sílica coloidal hidrófoba parcialmente agregada. Uma suspensão em um meio aquoso/solvente orgânico de uma sílica coloidal modificada com um organossilano é obtida neste processo. Depois da modificação da sílica, a água é removida, e da suspensão subsequente o solvente rema-

20 nescente é removido por evaporação ou secagem por aspensão. Os agregados de sílica coloidal hidrófoba obtidos desta maneira podem ser usados em silicões.

O documento EP 0 982 268 revela um método para fazer sílica coloidal hidrófoba não-agregada adequada para uso como cargas em com-

25 posições de borracha de silicone. Para tanto, uma suspensão aquosa de sílica coloidal hidrófoba não agregada é reagida com pelo menos um composto de organossilício para efetuar a hidrofobização da sílica coloidal. A sílica coloidal hidrófoba é subsequente obtida em sua forma seca antes de os sólidos secos serem adicionados ao silicone líquido.

30 A desvantagem dos processos da técnica anterior é que aglomerados de sílica coloidal modificada são adicionados ao precursor de borracha, dando, com o cura do precursor de resina, uma composição de bor-

racha onde a sílica coloidal não é distribuída de forma homogênea. Esta distribuição não homogênea faz com que a composição de borracha tenha propriedades físicas não ideais.

5 Constitui um objetivo da presente invenção fornecer um processo aperfeiçoado para preparar composições de borracha. Constitui um outro objetivo fornecer uma composição de borracha com propriedades físicas melhoradas.

10 Este objetivo é obtido com um processo para preparar um precursor de borracha ou uma composição de borracha compreendendo um material particulado inorgânico modificado contendo oxigênio, compreendendo as etapas de:

a) preparar uma mistura do material particulado inorgânico modificado contendo oxigênio e um primeiro solvente; e

15 b1) contatar a mistura com um precursor de borracha compreendendo pelo menos um polímero e opcionalmente um segundo solvente; ou

20 b2) contatar a mistura com uma composição de monômeros compreendendo pelo menos um monômero e opcionalmente um segundo solvente, e polimerizar o(s) monômero(s) para formar um precursor de borracha;

c) opcionalmente reticular o precursor de borracha na presença de um agente de reticulação para formar uma composição de borracha; e

25 d) opcionalmente remover os primeiro e/ou segundo solventes antes, durante ou depois de qualquer uma das etapas b1), b2), e c).

30 O uso da mistura do material particulado modificado e do primeiro solvente (etapa a)) permite que o material particulado já seja bem dispersado antes de a mistura ser combinada com o precursor de borracha ou seus monômeros. Desta maneira, o material particulado pode ser bem dispersado no precursor de borracha sem aglomeração ou com aglomeração mínima. Em contraste, os processos da técnica anterior, por exemplo como descrito no documento EP 0 982 268, utilizam sílica hidrófoba na forma sólida

da, o que geralmente faz com que aglomerados da sílica modificada estejam presentes na composição de silicone final. Esta aglomeração pode necessitar de uma etapa de trituração ou moagem nos processos convencionais, tornando-os mais complexos e economicamente menos atraentes em relação ao processo da invenção.

Além disso, a mistura do material particulado modificado e do primeiro solvente na etapa a) pode ser manipulada com facilidade, uma vez que geralmente ela tem uma viscosidade baixa, e também permite fácil mistura no precursor de borracha da etapa b1), ou no(s) monômero(s) do mesmo da etapa b2). De um modo geral, durante o processo da invenção o primeiro solvente vai evaporar bastante ou até mesmo completamente sem que seja necessária uma etapa de evaporação separada, e sem a formação de lacunas na composição de borracha final, em particular quando a borracha é uma borracha de silicone.

Com o processo da presente invenção é obtida uma composição de borracha compreendendo material particulado inorgânico modificado contendo oxigênio com propriedades melhoradas tais como dureza de durômetro, resistência à tração, alongamento, módulo, resistência ao rasgamento, e propriedades óticas melhoradas.

O processo da invenção compreende duas etapas alternativas b1) e b2). Na etapa b1) a mistura de primeiro solvente/material particulada é adicionada ao precursor de borracha sem que ocorra uma reação entre o material particulado modificado e o precursor de borracha. Na etapa b2) a mistura da etapa a) é adicionada a pelo menos um monômero do precursor de borracha, monômero(s) este(s) que é (são) subseqüentemente polimerizado(s).

Em uma modalidade deste processo, o material particulado inorgânico contendo oxigênio é modificado com um agente de acoplamento compreendendo um primeiro grupo funcional reativo com o material particulado e um segundo grupo funcional reativo com o(s) monômero(s) e/ou o precursor de borracha. Neste caso, o segundo grupo funcional pode reagir com o(s) monômero(s) durante a polimerização dos mesmos, fazendo com



glicol, éter monofenílico de etileno glicol, éter monometílico de dietileno glicol, éter de monoetílico dietileno glicol, éter mono-n-propílico de dietileno glicol, éter monoisopropílico de dietileno glicol, éter monobutílico de dietileno glicol, éter monometílico de propileno glicol, éter monoetílico de propileno glicol, éter monopropílico de propileno glicol, éter monoisopropílico de propileno glicol, éter monobutílico de propileno glicol, éter mono-t-butílico de propileno glicol, éter monohexílico de propileno glicol, éter monofenílico de propileno glicol, éter monometílico de dipropileno glicol, éter monoetílico de dipropileno glicol, éter mono-n-propílico de dipropileno glicol, éter monoisopropílico de dipropileno glicol, e éter monobutílico de dipropileno glicol. Destes álcoois, éter monometílico de etileno glicol e éter monoetílico de etileno glicol são menos preferidos, porque eles são teratogênicos e podem causar problemas de saúde.

Os álcoois alcoxilados mais preferidos são éter monometílico de propileno glicol e éter monoetílico de propileno glicol. Os solventes estão disponíveis, por exemplo, na Shell (Oxitol/Proxitol) e Dow (Dowanol) e Union Carbide (Carbitol/Cellosolve). Também está previsto o uso de dois ou mais álcoois alcoxilados no processo da invenção.

No contexto do presente pedido o termo "material particulado inorgânico modificado contendo oxigênio" refere-se a um material particulado tendo em média uma dimensão entre 1 e 1.000 nm em pelo menos uma direção, material este que é modificado com um agente de acoplamento.

Tipicamente, os materiais particulados inorgânicos contendo oxigênio da invenção têm um diâmetro de partícula médio numérico, determinado usando um método de espalhamento de luz dinâmico, entre 1 e 1.000 nm, um teor de sólidos de 10 a 50 em peso. De preferência, o diâmetro de partícula médio numérico varia entre 1 e 150 nm, e mais preferivelmente o diâmetro de partícula médio numérico varia entre 1 e 100 nm. Está previsto que o material particulado inorgânico contendo oxigênio de acordo com a invenção pode compreender distribuições de tamanho de partícula bimodais ou polimodais.

O material particulado inorgânico contendo oxigênio pode ser

qualquer material particulado conhecido pelo especialista na técnica. É previsto que o material particulado inorgânico da presente invenção já pode ser modificado, por exemplo, ele pode conter constituintes orgânicos ou ser encapsulado em um segundo material inorgânico, antes de ser modificado de acordo com os processos da invenção. O material particulado inorgânico contendo oxigênio geralmente é selecionado de óxidos, hidróxidos, compostos de cálcio, zeólitos, e talco.

Exemplos de óxidos e hidróxidos adequados são sílica (isto é, dióxido de silício), alumina, trihidrato de alumínio, dióxido de titânio, óxido de zinco, óxido de ferro, óxido de zircônio, óxido de cério, óxido de antimônio, óxido de bismuto, óxido de cobalto, óxido de disprosio, óxido de érbio, óxido de európio, óxido de índio, hidróxido de índio, óxido de magnésio, óxido de neodímio, óxido de níquel, óxido de samário, óxido de térbio, óxido de estanho, óxido de tungstênio, e óxido de ítrio.

Exemplos de compostos de cálcio são carbonato de cálcio e fosfato de cálcio.

Materiais particulados inorgânicos contendo oxigênio preferidos são os óxidos e hidróxidos, e em particular sílica, alumina, trihidrato de alumínio, dióxido de titânio, e óxido de zinco.

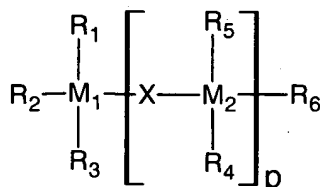
O material particulado mais preferido é sílica. Exemplos de sílica coloidal aquosa são Nyacol<sup>®</sup> ex Akzo Nobel N.V., Snowtex<sup>®</sup> ex Nissan Chemicals Ltd., e Klebosol<sup>®</sup> ex Clariant.

A presente invenção também abrange a modificação de misturas de dois ou mais dos materiais particulados inorgânicos acima mencionados.

Qualquer agente de acoplamento capaz de reagir com o material particulado inorgânico contendo oxigênio pode ser usado no processo da invenção; agentes de acoplamento adequados são conhecidos pelo especialista na técnica. Em geral, o agente de acoplamento da invenção compreende pelo menos um elemento selecionado do grupo que consiste em Si, Al, Ti, Zr, B, Zn, Sn, e V. De preferência, o agente de acoplamento compreende pelo menos um elemento selecionado do grupo que consiste em Si, Al,

Ti, Zr, e B.

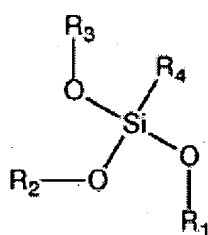
O agente de acoplamento da invenção geralmente é um agente de acoplamento de acordo com a fórmula:



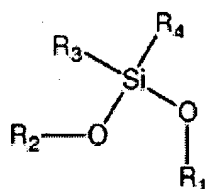
em que  $M_1$  e  $M_2$  são independentemente selecionados do grupo que consiste em Si, Al, Ti, Zr, e B, e pelo menos um de  $R_1$ - $R_6$  é independentemente selecionado de hidroxila, cloro, um acetóxi tendo entre 1 e 10 átomos de carbono, um alcóxi tendo entre 1 e 20 átomos de carbono, um organofosfato compreendendo dois grupos hidrocarboneto compreendendo 1 a 20 átomos de carbono, e um organopirofosfato compreendendo dois grupos hidrocarboneto compreendendo 1 a 20 átomos de carbono, acetóxi, alcóxi, organofosfato ou organopirofosfato estes que opcionalmente compreendem pelo menos um grupo funcional, e os  $R_1$ - $R_6$  restantes são independentemente selecionados de hidroxil, cloro, um hidrocarboneto tendo entre 1 e 10.000 átomos de carbono, hidrocarboneto este que opcionalmente compreende pelo menos um grupo funcional, um acetóxi tendo entre 1 e 5 átomos de carbono, e um alcóxi tendo entre 1 e 20 átomos de carbono, alcóxi este que opcionalmente compreende pelo menos um grupo funcional, siloxano e silazano, siloxano e/ou silazano estes que opcionalmente são estruturas em anel, estruturas em escada ou estruturas similares a gaiola ou formam uma estrutura em anel, uma estrutura em escada ou uma estrutura similar a gaiola com qualquer um dos grupos restantes  $R_1$ - $R_6$ ; e X representa oxigênio ou, se  $M_1$  e/ou  $M_2$  forem Si, X representa O, N, S, dissulfeto, polissulfeto,  $R_7$ - $S_4$ - $R_8$  e/ou  $R_7$ - $S_2$ - $R_8$ , onde  $R_7$  e  $R_8$  são independentemente selecionados de um hidrocarboneto tendo 1 a 6 átomos de carbono, e p representa um  $n^\circ$  inteiro de 0 a 50, contanto que se  $M_1$  for Al ou B,  $R_3$  está ausente e/ou se  $M_2$  for Al ou B,  $R_5$  está ausente. O grupo funcional pode ser qualquer grupo funcional conhecido pelo especialista na técnica. Exemplos de tais grupos funcionais são hidroxila, epóxi, isocianato, tiol, oligossulfetos, amina, e halogênio.

Uma combinação de dois ou mais agentes de acoplamento pode ser usada no processo da invenção. Os agentes de acoplamento podem ser contatados com o material particulado inorgânico contendo oxigênio como uma mistura ou separadamente. A proporção de agentes de acoplamento pode variar conforme desejado. É prevista a alteração da proporção dos agentes de acoplamento com o tempo à medida em que são adicionados ao material particulado.

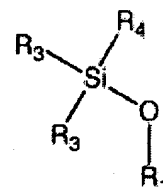
Se o material particulado inorgânico contendo oxigênio for sílica, o agente de acoplamento preferido é um composto à base de silício. O composto à base de silício é tipicamente selecionado do grupo que consiste em silanos, dissilanos, oligômeros de silano, silazano, silicones silano-funcionais, resinas modificadas com silano, e silsesquioxanos. Compostos à base de silício preferidos são silanos e silazanos. Os silanos adequados para uso no processo da invenção são silanos de acordo com as fórmulas I-VI:



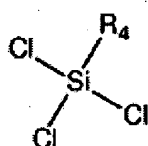
I



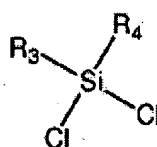
II



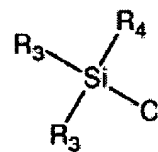
III



IV



V



VI

em que cada um de  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  é independentemente selecionado de hidrogênio ou hidrocarboneto tendo entre 1 e 20 átomos de carbono, hidrocarboneto este que opcionalmente compreende pelo menos um grupo funcional. Se o silano de acordo com qualquer uma das IV a VI for usado no processo da invenção, os íons, e em particular  $Cl^-$ , são de preferência removidos da mistura, por exemplo, usando técnicas de troca iônica.

Para evitar uma etapa de remoção de íons adicional, os silanos de acordo com qualquer uma das fórmulas I-III são preferidos.

Exemplos de silanos de acordo com a invenção são tributil metóxi silano, dibutil dimetóxi silano, butil trimetóxi silano, dodecil trimetóxi silano, trimetil clorossilano, tributil clorossilano, dimetil diclorossilano, dibutil diclorossilano, metil triclorossilano, butil triclorossilano, octil triclorossilano, dodecil triclorossilano, metil trimetóxi silano (Dynasytan<sup>®</sup> MTMS), metil trietóxi silano (Dynasytan<sup>®</sup> MTES), propil trimetóxi silano (Dynasytan<sup>®</sup> PTMO), propil trietóxi silano (Dynasytan<sup>®</sup> PTEO), isobutil trimetóxi silano (Dynasytan<sup>®</sup> IBTMO), isobutil trietóxi silano (Dynasytan<sup>®</sup> IBTEO), octil trimetóxi silano (Dynasytan<sup>®</sup> OCTMO), octil trietóxi silano (Dynasytan<sup>®</sup> OCTEO), hexadecil trimetóxi silano (Dynasytan<sup>®</sup> 9116), fenil trimetóxi silano (Dynasytan<sup>®</sup> 9165), fenil trietóxi silano (Dynasytan<sup>®</sup> 9265) 3-glicidiloxipropil trimetóxi silano (Dynasytan<sup>®</sup> GLYMO), glicidiloxipropil trietóxi silano (Dynasytan<sup>®</sup> GLYEO), 3-mercaptopropil trimetóxi silano (Dynasytan<sup>®</sup> MTMO), 3-mercaptopropil metil dimetóxi silano (Dynasytan<sup>®</sup> 3403), 3-metacriloxipropil trimetóxi silano (Dynasytan<sup>®</sup> MEMO), vinil trietóxi silano (Dynasytan<sup>®</sup> VTEO), vinil trimetóxi silano (Dynasytan<sup>®</sup> VTMO), vinil tris(2-metoxietoxi)silano (Dynasytan<sup>®</sup> VTMOEO), acetóxi propil trimetóxi silano, metil triacetóxi silano, 3-acrilóxi propil trimetóxi silano, 3-acriloxipropil dimetil metóxi silano, alil trimetóxi silano, alil trietóxi silano, dimetil dietóxi silano, dimetil dimetóxi silano, dimetil etóxi silano, n-hexadecil trietóxi silano, 3-mercaptopropil trietóxi silano, metil dodecil dietóxi silano, metil-n-octadecil dietóxi silano, metil fenil dietóxi silano, metil fenil dimetóxi silano, n-octadecil trietóxi silano, n-octadecil trimetóxi silano, fenil dimetil etóxi silano, trimetil etóxi silano, trimetil metóxi silano, vinil metil dietóxi silano, ácido octanotióico, éster S-(trietoxissilil) propílico, tetrassulfeto bis(3-trietoxissililpropila) (Si69<sup>®</sup> ex Degussa), bis(3-trietoxissililpropila) dissulfeto, gama-mercaptopropil trimetoxissilano (SiSiB<sup>®</sup> PC2300 ex PCC), e 3-octanoiltio-1-propil trietoxissilano (NXT<sup>®</sup> ex GE). Outros exemplos de agentes de acoplamento tipo silano podem ser vistos no documento WO 99/09036, cujos agentes de acoplamento tipo silano estão aqui incorporados a título de referência.

Também está previsto que o silano usado no processo da invenção seja uma mistura de dois ou mais silanos de acordo com qualquer uma das fórmulas I-VI.

Exemplos de dissilanos adequados são bis(2-hidroxietil)-3-aminopropil-trietóxi silano, 1,2-bis(trimetoxissilil)etano, bis(trimetoxil silil etil)benzeno, e 1,6-bis(trimetoxil silil)hexano.

Exemplos de oligômeros de silano adequados são oligômero de vinil trietóxi silano (Dynasylan<sup>®</sup> 6490), oligômero de vinil trietóxi silano (Dynasylan<sup>®</sup> 6498).

Exemplos de silazanos adequados são hexametil dissilazano (Dynasylan<sup>®</sup> HMDS), tetrametil dissilazano, dimetil silazano cíclico, 1,1,1,2,3,3,3-heptametil dissilazano, e resina de N-metil silazano (PS117 ex Petrarch).

Exemplos de siloxanos adequados são 1,1,3,3-tetrametil-1,3-dietóxi dissiloxano, polidimetilssiloxano terminado em silanol (por exemplo PS 340, PS 340.5, PS 341, PS 342.5 e PS 343 ex Fluorochem), polidimetil siloxano funcionalizado com diacetóxi (PS 363.5 ex Fluorochem), polidimetil siloxano funcionalizado com metildiacetóxi (PS 368.5 e PS 375 ex Fluorochem), polidimetil siloxano terminado com dimetiletóxi (PS 393 ex Fluorochem), e polidimetil siloxano terminado com dimetilmetóxi (PS 397 ex Fluorochem).

As resinas modificadas com silano geralmente são polímeros contendo porções mono-, di- ou trialcoxissilila ou seus correspondentes hidroxissilila, acetoxissilila ou clorossilila, que podem ser preparados pela introdução de monômeros contendo silício durante a polimerização ou por modificação da resina, como será evidente para o especialista na técnica. As resinas modificadas com silano preferidas são polímeros contendo porções mono-, di- ou trialcoxissilila, porque elas são mais estáveis e não requerem outras etapas de processamento para remover subprodutos indesejáveis como ácidos e cloretos. Exemplos de tais resinas modificadas com silano são polietilenimina modificada com trimetoxissilila (PS 076 ex Fluorochem), polietilenimina modificada com metildimetoxissilila (PS 076.5 ex Fluorochem).

rochem), N-trietoxissililpropil-o-polietileno-oxideuretano (PS 077 ex Fluorochem), e 1,2-polibutadieno modificado com metildietoxissilila (PS 078.8 ex Fluorochem).

5 Exemplos de silsesquioxanos adequados são polimetil silsesquioxano (PR 6155 ex Fluorochem), polifenil propil silsequioxano (PR 6160 ex Fluorochem), e polifenil propil silsesquioxano OH-funcional (PR 6163 ex Fluorochem).

Outros agentes de acoplamento preferidos no processo da invenção são organometalatos de titânio, alumínio, boro, e zircônio.

10 Exemplos de agentes de acoplamento contendo titânio são titanato de isopropil isoestearoíla, titanato de isopropil dimetacril triisoestearoíla, titanato de isopropil dimetacril isoestearoíla, titanato de tetraisopropil di((dioctil) fosfito), titanato de tetra(2,2-dialiloximetil)butil di((ditridecil) fosfito), titanato de isopropil tri((dioctil) pirofosfato), titanato de isopropóxi triisoestearoíla, titanato di((dioctil) pirofosfato) oxoetileno, titanato di((dioctil) fosfato) etileno, titanato di((dioctil) pirofosfato) etileno, fosfito de tetraoctil titanato di(ditridecil), 2,2-(bis 2-propenolatometil) butanolato de titânio (IV), tris(dioctil) pirofosfato-O, e titanato dialcóxi bis(trietanolamina).

15

Exemplos de agentes de acoplamento contendo alumínio são acetoalcóxi aluminato de diisopropila, aluminato de isopropila diisoestearoíla, e aluminato de isopropil dioctil fosfato.

20

Exemplos de agentes de acoplamento contendo boro são borato de trimetila (TMB ex Semichem), borato de trietila (TEB ex Semichem), e borato de tripropila.

25 Exemplos de agentes de acoplamento contendo zircônio são zirconato de isopropil triisoestearoíla, zirconato de butil triisoestearoíla, zirconato de butil trioleíla, zirconato de isopropil trilinoleíla, zirconato di(cumil)fenil oxoetileno, zirconato de di(cumil)fenil dibutila, e zirconato tri(cumil)fenil propila.

30 Em uma modalidade do processo da invenção, o material particulado inorgânico contendo oxigênio que foi modificado com pelo menos um dos agentes de acoplamento acima é subsequenteiramente modificado com

um outro agente de acoplamento ou com um composto capaz de reagir com o agente de acoplamento preso ao material particulado. Por exemplo, o material particulado modificado é tratado com hexametil dissilazano (HMDS), o que dá um material particulado modificado contendo oxigênio que é mais hidrófobo e conseqüentemente mais compatível com matrizes hidrófobas.

O precursor de borracha preparado com o processo da invenção é um precursor de borracha que com cura ou vulcanização pode ser convertido na borracha. Tais precursores de borracha assim como as borrachas formadas dos mesmos são conhecidos pelo especialista na técnica.

Exemplos de borrachas incluem borracha natural (NR), borracha de estireno-butadieno (SBR) poliisopreno (IR), polibutadieno (BR), poliisobutileno (IIR), poliisobutileno halogenado, borracha de nitrila butadieno (NBR), borracha de nitrila butadieno hidrogenada (HNBR), estireno-isopreno-estireno (SIS) e copolímeros estirênicos em blocos (hidrogenados) similares (SBS, SIS hidrogenada, SBS hidrogenada), borrachas de poli(epichloroidrina) (CO, ECO, GPO), borrachas de silício (Q), borracha de cloropreno (CR), borracha de etileno propileno (EPM), borracha de etileno propileno dieno (EPDM), borrachas de flúor (FKM), borracha de etileno-vinil acetato (EVA), borrachas poliacrílicas (ACM), polinorborno (PNR), poliuretanos, e elastômeros termoplásticos de poliéster/éter. Borrachas preferidas são borracha natural, SBR, EPDM, poliuretano, e borracha de silicone.

No contexto do presente pedido o termo "composição de borracha" refere-se a uma composição compreendendo borracha e material particulado inorgânico modificado contendo oxigênio, e opcionalmente outros aditivos.

O precursor de borracha da invenção pode ser opcionalmente curado na presença de um agente de reticulação para formar a composição de borracha. Processos de cura de precursores de borracha são conhecidos pelos especialistas na técnica. O agente de reticulação pode ser qualquer agente de reticulação adequadamente usado para curar os precursores de borracha. Tais agentes de reticulação são conhecidos na técnica e incluem um complexo de metal do Grupo VIII (tal como Pt e Ru), um catalisador su-

portado à base de metal do Grupo VIII, um agente de cura contendo enxofre, um peróxido, ou combinações dos mesmos.

Em uma modalidade da invenção a borracha é uma borracha de silicone. A produção de borrachas de silicone é de modo geral conhecida pelo especialista na técnica, e está descrita por exemplo nos capítulos de 3, 4 e 5 de "Silicones", *Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., data de publicação online: 20 de dezembro de 2002. Em essência, a produção de silicones se dá via a polimerização de monômeros para formar um precursor de silicone, depois do que os precursores de silicone são reticulados para formar o silicone. Os precursores de silicone usados no processo da invenção são conhecidos pelo especialista na técnica. Observa-se que o precursor de silicone é de preferência líquido, para que o mistura do material particulado modificado e do primeiro solvente possa ser facilmente misturada com o precursor para obter uma distribuição homogênea e uniforme do material particulado em todo o precursor de silicone.

Em uma modalidade do processo da invenção o precursor de silicone obtido em qualquer das etapas b1) e b2) é curado para formar o silicone, por exemplo borracha de silicone ou borracha de espuma de silicone. Tal cura tipicamente causa a formação de uma estrutura de rede tridimensional consistindo em cadeias de polidiorganossiloxano reticulado. A cura geralmente se dá via processos de radicais livres induzidos por peróxido, via processos de adição por hidrossililação usando um complexo de metal do Grupo VIII (tal como Pt e Ru) ou um catalisador suportado à base de um metal do Grupo VII, ou via reações de condensação. Exemplos de cada um desses processos de cura podem ser encontrados no capítulo 5: "Silicone Network Formation", "Silicones", *Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., data de publicação online: 20 de dezembro de 2002. Com a cura do precursor de silicone, podem ser obtidas borracha de silicone ou espumas de borracha.

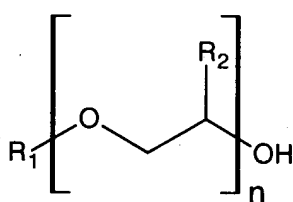
Está previsto o uso de material particulado inorgânico contendo oxigênio que é modificado com um agente de acoplamento compreendendo

um primeiro grupo funcional reativo com o material particulado e um segundo grupo funcional reativo com o precursor de silicone durante a etapa de cura como tal (por exemplo, como o produto da etapa b1)) ou como um material particulado já ligado ao precursor de silicone (por exemplo, como produtos da etapa b2)). Desta maneira, os segundos grupos funcionais dos agentes de acoplamento presos ao material particulado também podem reagir com o precursor de silicone para formar uma ligação entre duas ou mais cadeias do precursor de silicone. A borracha ou espuma de silicone resultante compreende material particulado modificado que é quimicamente ligado ao mesmo.

Exemplos adequados dos segundos grupos funcionais mencionados acima são hidroxila, vinila, cloreto, hidreto, tiol, acrilato, metacrilato, ou acetóxi.

A invenção refere-se ainda a um processo para preparar um precursor de borracha ou uma composição de borracha compreendendo as etapas de:

a) preparar uma mistura de uma suspensão aquosa de material particulado inorgânico contendo oxigênio e um álcool alcoxilado de acordo com a fórmula



em que  $\text{R}_1$  é uma  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  alquila,  $\text{R}_2$  é hidrogênio ou metila, e  $n$  é um nº inteiro de 1 a 5;

b) opcionalmente contatar a mistura com pelo menos um monômero e opcionalmente polimerizar o(s) monômero(s) para formar um precursor de borracha, e/ou com pelo menos um precursor de borracha;

c) contatar pelo menos um agente de acoplamento com a mistura e modificar o material particulado inorgânico contendo oxigênio pelo menos parcialmente;

d) opcionalmente contatar pelo menos um monômero com a

mistura resultante e polimerizar o(s) monômero(s) para formar um precursor de borracha, ou contatar pelo menos um precursor de borracha com a mistura resultante;

e) opcionalmente curar o(s) precursor(es) de borracha; e

- 5 onde opcionalmente a água e/ou o álcool alcoxilado são removidos pelo menos parcialmente da mistura antes, durante ou depois de qualquer uma das etapas precedentes. Em uma modalidade particular a água é removida antes da etapa b) e/ou da etapa d).

O processo da invenção fornece um material particulado inorgânico modificado contendo oxigênio que tem boa compatibilidade com resinas. Devido à boa compatibilidade do solvente com água, o material particulado, e o precursor de borracha e/ou seus monômeros, é possível obter uma dispersão estável do material particulado modificado no precursor de borracha. Uma outra vantagem do processo da invenção é que o processo geralmente requer menos etapas e menos solvente, possibilitando um maior rendimento de material particulado inorgânico por unidade de volume, tornando o processo mais eficiente que os processos convencionais para fazer material particulado modificado. A utilização do álcool alcoxilado ocasiona uma remoção mais eficiente da água da mistura compreendendo material particulado inorgânico contendo oxigênio, álcool alcoxilado, e água. O álcool alcoxilado tem ainda a vantagem de ser compatível com a maioria dos precursores de borracha, tornando desnecessário o uso de outros solventes no qual a resina se dissolve (mais) facilmente. Conseqüentemente, o processo da invenção de um modo geral é mais simples, mais atraente em termos econômicos, e mais inofensivo ao ambiente que os processos convencionais.

10  
15  
20  
25

No processo da invenção, a água, em particular a água que origina da suspensão aquosa, e/ou os primeiro e segundo solventes podem ser removidos em qualquer momento durante o processo. Em uma modalidade, a água, o primeiro e/ou o segundo solventes são removidos antes da etapa de cura para evitar que a água ou o solvente fique aprisionado no interior da borracha. A remoção pode ser realizada por qualquer método co-

30

nhecido na técnica, tal como evacuação, destilação, destilação combinada com evacuação, e o uso de uma membrana, por exemplo, uma membrana de ultrafiltração, que é capaz de remover seletivamente a água da mistura.

Em certas aplicações a presença de água pode causar deterioração indesejável do precursor de borracha ou seus monômeros; em tais aplicações a quantidade de água na mistura da etapa a) - se os monômeros e/ou o precursor de borracha usado na etapa b) forem sensíveis à água - ou c) geralmente é reduzida para menos de 5 por cento em peso (% em peso) de água, com base no peso total da mistura resultante na etapa a) ou c), de preferência menos de 2% em peso, e mais preferivelmente menos de 1% em peso de água.

Em uma outra modalidade preferida da presente invenção, usa-se uma suspensão aquosa de material particulado inorgânico contendo oxigênio, e em particular uma sílica aquosa, que é desionizada. "Desionizada" significa que quaisquer íons livres como ânions tais como  $\text{Cl}^-$  e cátions tais como  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  são removidos da suspensão aquosa até atingir uma concentração desejável usando técnicas conhecidas pelo especialista na técnica, tais como técnicas de troca iônica. "Íons livres" refere-se a íons que são dissolvidos nos solventes e podem migrar livremente pela mistura. A quantidade de íons de livres é tipicamente menor que 10.000 ppm, de preferência menor que 1.000 ppm, e mais preferivelmente menor que 500 ppm.

A presente invenção refere-se ainda a um processo para preparar um precursor de borracha ou uma composição de borracha compreendendo as etapas de:

- a) preparar uma mistura de uma suspensão aquosa de material particulado inorgânico contendo oxigênio e um primeiro solvente;
  - b) adicionar pelo menos um monômero ou um precursor de borracha, onde pelo menos um monômero é um agente de acoplamento;
  - c) polimerizar o(s) monômero(s) para formar um precursor de borracha;
  - d) opcionalmente curar o precursor de borracha; e
- onde opcionalmente a água e/ou o primeiro solvente são removidos pelo

menos parcialmente da mistura antes, durante ou depois de qualquer uma das etapas precedentes.

5 O primeiro solvente pode ser qualquer solvente compatível com água e com o material particulado modificado, isto é, no qual o material particulado fica bem dispersado como partículas distintas e não agregadas, assim como com o precursor de borracha, seus monômeros e/ou a composição de borracha resultante. De preferência, o solvente é um álcool tal como metanol, etanol, isopropanol, e n-butanol, ou um álcool alcoxilado como definido acima. O solvente mais preferido é o álcool alcoxilado.

10 A vantagem deste processo é que ele permite a modificação do material particulado inorgânico contendo oxigênio e a preparação do precursor de borracha em uma etapa. Observa-se que a polimerização dos monômeros em geral requer iniciação, por exemplo, usando um iniciador tal como um peróxido, ou usando um catalisador. Isto possibilita a modificação do material particulado antes de a polimerização ser iniciada. Alternativa-  
15 mente, a modificação e a polimerização podem ocorrer simultaneamente.

Em uma modalidade preferida deste processo, o monômero que também age como agente de acoplamento compreende um primeiro grupo funcional reativo com o material particulado e um segundo grupo funcional reativo com o(s) monômero(s) e/ou com o precursor de borracha. O uso de  
20 tal monômero faz com que o material particulado seja quimicamente ligado ao precursor de borracha.

No contexto da presente invenção a expressão "suspensão aquosa de material particulado inorgânico contendo oxigênio" refere-se a uma  
25 suspensão na qual pelo menos parte das partículas sólidas do material particulado inorgânico contendo oxigênio tendo uma dimensão entre 1 e 1.000 nm em pelo menos uma direção são dispersadas em um meio aquoso.

A invenção refere-se ainda a composições de borracha compreendendo borracha e material particulado inorgânico contendo oxigênio modificado com um agente de acoplamento onde o material particulado inorgânico contendo oxigênio tem uma dimensão entre 1 e 1.000 nm em pelo menos  
30 uma direção.

A vantagem das composições de borracha de acordo com a invenção é que elas apresentam maior dureza de durômetro e resistência à tração, e maior alongação e módulo, e uma resistência ao rasgamento maior em relação aos silicões convencionais compreendendo material particulado  
5 modificado.

Estas propriedades são ainda melhores se o material particulado contendo oxigênio for modificado com um agente de acoplamento compreendendo um primeiro grupo funcional reativo com o material particulado e um segundo grupo funcional reativo com a borracha ou com o precursor de  
10 borracha.

Geralmente, a quantidade de material particulado modificado presente na composição de borracha da presente invenção varia de 0,1 a 60 % em peso, com base no peso total da composição de borracha, de preferência a quantidade varia de 0,5 a 50 % em peso, e mais preferivelmente a  
15 quantidade varia de 1 a 30 % em peso. Observa-se que em relação a composições de borracha convencionais, a composição de borracha da presente invenção geralmente requer menos material particulado modificado para ter propriedades mecânicas semelhantes.

A invenção também refere-se a uma transformação plástica obtível por qualquer um dos processos mencionados acima compreendendo um precursor de borracha e um material particulado inorgânico contendo oxigênio tendo uma dimensão entre 1 e 1.000 nm em pelo menos uma direção, material particulado este que é modificado com um agente de acoplamento, onde a quantidade do material particulado varia entre 5 e 80 % em  
20 peso, com base no peso total da transformação plástica, e a quantidade do precursor de borracha varia entre 20 e 95 % em peso.

De preferência, a quantidade do material particulado varia entre 15 e 75 % em peso, com base no peso total da transformação plástica, e a quantidade do precursor de borracha varia entre 25 e 85 % em peso.

Bateladas mestres são conhecidas na técnica como pré-misturas de aditivos altamente concentradas que podem ser usadas na preparação de composições de borracha. Tais bateladas mestres são contata-  
30

das com pelo menos um precursor de borracha que não contém o material particulado modificado da invenção, de modo a formar a composição de borracha da invenção. A vantagem da transformação plástica é que ela pode ser preparada em um local, transportada para um outro local, e usada para preparar a composição de borracha final.

Uma modalidade preferida da transformação plástica compreende material particulado modificado com um agente de acoplamento compreendendo um grupo funcional reativo com o material particulado e um grupo orgânico reativo com a borracha ou com o precursor de borracha.

As composições de borracha da presente invenção podem ser adequadamente aplicadas na fabricação de pneus, tais como em pneus de carro que incluem pneus de inverno, pneus de caminhão, pneus de montanha, e pneus de avião, em produtos de látex que incluem luvas, preservativos, balões, cateteres, fios de látex, espuma, forros de tapete, e fibra de coco e cabelo revestidos de borracha, em calçados, em produtos de engenharia civil tais como suportes de ponte, suportes laminados de metal e borracha, em correias e mangueiras, em aplicações automotivas diferentes de pneus que incluem suportes de motor, mancais de borracha, vedações, anéis isolantes, arruelas, e estojos, em arames e cabos, em vedações de cano, fechos médicos, cilindros, pneus sólidos pequenos, suportes para utensílios domésticos e comerciais, bolas e tubulação de borracha, enchimentos suplementares, e outras aplicações agrícolas.

Em uma modalidade da invenção o material particulado inorgânico modificado contendo oxigênio é usado em uma composição de borracha de pneus, em particular pneus de carro. A borracha na composição de borracha pode ser qualquer borracha convencionalmente usada em pneus. Exemplos de tais borrachas são borracha natural, borracha de estireno-butadieno não reticulada, borracha de estireno-butadieno reticulada, borracha de butadieno, borracha de vinil-butadieno, e borracha sintética. Misturas destas borrachas também são comumente usadas.

A composição de borracha de acordo com a invenção pode ser usada em qualquer parte do pneu onde uma carga inorgânica tal como ne-

gro-de-carvão ou sílica precipitada é convencionalmente usada. Em particular, a composição de borracha pode ser usada na base da subbanda de rodagem ou da banda de rodagem, na banda de rodagem, na parede lateral, na bandagem do aro, na camada interna, na carcaça, no friso, e na camada de correia. Também está previsto o uso de uma combinação do material particulado modificado da invenção e de uma carga inorgânica convencional tal como negro-de-carvão ou sílica precipitada. O uso do material particulado modificado permite uma redução da quantidade total de carga inorgânica na composição de borracha, enquanto são mantidas propriedades mecânicas semelhantes ou melhoradas.

Em uma modalidade preferida, o material particulado inorgânico modificado contendo oxigênio é modificado com um agente de acoplamento compreendendo um grupo vulcanizável. Tal agente de acoplamento pode ser um agente de acoplamento do tipo silano, tal como bis(3-trietoxissililpropil) tetrassulfeto (Si69<sup>®</sup> ex Degussa), bis(3-trietoxissililpropil) dissulfeto, gama-mercaptopropil trimetoxissilano (SiSiB<sup>®</sup> PC2300 ex PCC), e 3-octanoiltio-1-propil trietoxissilano (NXT<sup>®</sup> ex GE).

A vantagem desses materiais particulados modificados é que o tempo necessário para produzir um pneu verde pode ser reduzido. Além disso, a estabilidade dimensional do pneu não curado assim como o pneu final será melhor.

Nos processos convencionais, a sílica precipitada é adicionada à borracha junto com um agente de acoplamento como tetrassulfeto de bis(3-trietoxissililpropil), a composição de borracha é deixada reagir a temperaturas elevadas, o etanol produzido é removido, e é obtido um pneu não curado, que é então curada a uma temperatura mais alta para provocar a vulcanização e formar o pneu. O uso de materiais particulados modificados da invenção, em particular materiais particulados modificados com o agente de acoplamento tendo um grupo vulcanizável, na produção de pneus apresenta a vantagem de que o agente de acoplamento já está preso ao material particulado e não se forma etanol, ocasionando em uma redução no tempo de processamento que pode aumentar a taxa de produção de pneus verdes. Se

for usada uma combinação de material particulado modificado e carga convencional tal como sílica precipitada, um agente de acoplamento pode ser separadamente adicionado à mistura de modo que ele possa reagir com a sílica precipitada; a quantidade de agente de acoplamento geralmente é menor que a quantidade usada nos processos convencionais. O material particulado modificado pode ser adicionado à borracha na forma de uma suspensão (coloidal) em um solvente adequado (não contendo água ou quase nenhuma água), ou pode ser adicionado em um óleo diluente, ou como sólidos. No caso de um óleo diluente ou sólidos, não é necessário remover o solvente, levando a mais uma redução no tempo de processamento e a uma maior segurança do processo.

Se a composição de borracha for uma composição de silicone compreendendo borracha de silicone e o material particulado modificado de acordo com a presente invenção, tal como composição de borracha pode ser adequadamente aplicada em produtos de revestimento que incluem adesivos de pressão, revestimentos de plástico diretos, revestimentos de soltura do papel, em aplicações de acabamento de fibras inclusive em aplicações têxteis e de cuidado dos cabelos, vedantes, adesivos, encapsulantes, unidades de célula solar.

A invenção refere-se ainda ao uso da composição de borracha de acordo com a invenção em unidades de célula solar. Em uma modalidade preferida, a borracha da composição de borracha é uma borracha transparente. A borracha transparente é uma borracha que é transparente à luz visível. Exemplos de tais borrachas transparentes são poliuretano, borracha de etileno vinil acetato, e borracha de silicone. De preferência, a borracha transparente é uma borracha de silicone. A unidade de célula solar pode ser qualquer unidade de célula solar conhecida na técnica. Exemplos de tais unidades de célula solar são células solares de Si cristalino, células solares de silício amorfo, células solares de filme fino de silício cristalino, e células solares semicondutoras de composto à base, por exemplo, de CdTe, CuInSe<sub>2</sub>, Cu(In, Ga)(Se, S)<sub>2</sub> (o chamado CIGS), e células de Grätzel. Maiores detalhes podem ser encontrados em F. Pfisterer ("Photovoltaic Cells", Chap-

ter 4: "Types of Photovoltaic Cells," *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Technology*, data de publicação online: 15 de junho de 2000).

A composição de borracha usada em unidades de célula solar podem servir para conectar duas camadas justapostas na unidade. A vantagem da composição de borracha da presente invenção é sua transparência à luz visível, que permite sua aplicação na posição em que a luz atravessa a composição de borracha antes de a luz atingir a parte célula em que a luz é convertida em energia elétrica. A composição de borracha também pode servir para conectar a unidade de célula solar a um substrato, por exemplo uma placa ou uma telha do telhado. Em tais casos a composição de borracha não precisa ser transparente. Geralmente, a composição de borracha apresenta propriedades mecânicas melhoradas em relação às composições de borracha convencionais.

Uma modalidade da presente invenção refere-se a uma unidade de célula solar compreendendo um eletrodo traseiro, uma camada fotovoltaica, um eletrodo dianteiro, e uma camada superior transparente onde uma camada da composição de borracha da invenção está presente entre o eletrodo dianteiro e a camada superior transparente. Como indicado acima, a borracha da composição de borracha é de preferência uma borracha transparente, e mais preferivelmente a borracha é uma borracha de silicone. A composição de borracha serve como uma camada adesiva ou como uma camada de ligação para a camada superior transparente e o eletrodo dianteiro. Devido às propriedades mecânicas melhoradas acima melhoradas, o poder de adesão e a resistência ao rasgamento da composição de borracha são aumentados e a unidade de célula solar (em uso) é capaz de suportar melhor as influências das intempéries ou outras forças mecânicas às quais ela possa ser exposta. Conseqüentemente, o tempo de vida da unidade de célula solar é aumentado. Além disso, a composição de borracha da invenção é transparente à luz visível, o que ocasiona maior rendimento de luz e maior recuperação da energia solar em relação a unidades de célula solar compreendendo a composição de borracha com partículas de tamanhos na faixa dos comprimentos de onda da luz visível ou maior que estes, isto é,

entre 400 e 800 nm.

Unidades de célula solar compreendendo um eletrodo traseiro, uma camada fotovoltaica, um eletrodo dianteiro, e uma camada superior transparente são conhecidas pelo especialista na técnica. Geralmente, o  
5 eletrodo traseiro, uma camada fotovoltaica, um eletrodo dianteiro, e uma camada superior transparente são fornecidos em camadas umas sobre as outras. Uma descrição mais detalhada de tais unidades de célula solar pode ser encontrada nos documentos EP 1 397 837 e EP 1 290 736, cujas descrições específicas do eletrodo traseiro, da camada fotovoltaica, do eletrodo  
10 dianteiro, e da camada superior transparente estão aqui incorporadas a título de referência.

A invenção é ilustrada pelos exemplos a seguir.

### EXEMPLOS

#### Exemplo 1

15 Em um balão de 3 litros de fundo redondo e três gargalos equipado com um agitador mecânico, um termômetro, e uma unidade de destilação foram introduzidos 647,0 gramas de Nyacol 2034DI (ex Akzo Nobel), contendo 222,56 gramas de sílica, e 970,5 gramas de Etil Proxitol (ex Shell). A temperatura foi aumentada para 38°C e a pressão foi reduzida para 60  
20 mbar para destilar uma mistura de água/solvente. Durante um período de 3 horas a pressão foi lentamente reduzida para 4 KPa (40 mbar). Em seguida, a reação foi interrompida, resultando em um organossol com um teor de água de 2,4 % em peso determinado pelo método de Karl Fisher. O teor de sólidos foi de 30,7 % em peso de nanossílica (determinado em um forno a  
25 140°C até que não mais se observasse perda de solvente).

#### Exemplo 2

Em um balão de 250 ml de fundo redondo e quatro gargalos equipado com um agitador mecânica, um funil conta-gotas, um condensador de refluxo, e um termômetro foram introduzidos 131,51 gramas do organossol  
30 do Exemplo 1, contendo 40,4 gramas de nanossílica modificada. A temperatura foi aumentada para 110°C e em seguida uma mistura de 19,08 gramas (0,129 mol) de vinil trimetóxi silano (ex Aldrich), 8,35 gramas (0,46 mol) de

água, 0,1 grama de Nyacol 2034DI, e 38,16 gramas de Etil Proxitol foram adicionados durante um período de 100 minutos.

A temperatura foi em seguida aumentada para 130°C para remover os voláteis por destilação resultantes do silano e uma parte do solvente. A solução remanescente continha 36,35 % em peso de nanossilica modificada (determinado em um forno a 140°C até que não mais se observasse perda de solvente).

### Exemplo 3

A resina de silicone usada neste Exemplo foi Wacker S-LM61211#268, uma resina de silicone curada com Pt de dois componentes (ex Wacker) consistindo em um componente A, que não contém o catalisador à base de Pt, e um componente B contendo o catalisador à base de Pt. O organossol do Exemplo 1 foi adicionado ao componente A em quantidades variáveis, a saber, 1 % em peso, 2 % em peso, and 5 % em peso com base no peso total dos componentes A e B. Subseqüentemente, o componente A foi misturado com o componente B, seguido de desaeração em um forno a vácuo à temperatura ambiente.

Duas folhas feitas de copolímero de etileno-tetrafluoroetileno (ETFE; ETFE de superfície modificada ex Asahi) foram aderidas uma à outra usando a resina de silicone modificada. A resina de silicone modificada foi então curada em uma prensa Bürkle por 20 minutos a 120°C usando uma pressão de 2,5 MPa (2,5 bar).

Como referência foi usado um silicone não modificado produzido da maneira descrita acima, com a diferença de que o organossol do Exemplo 2 não foi adicionado ao componente A.

A adesão e a resistência das borrachas de silicone foram determinadas em amostras de 10x1 cm<sup>2</sup> usando um CECO, Copper Clad Peeltester TA630.

Em todos os casos resultou um rompimento de coesão na resina de silicone, mas não observada qualquer falha na interface silicone ETFE. As resistências ao descascamento resultantes das diferentes amostras de borracha de silicone estão apresentadas na Tabela abaixo.

Tabela 1

Quantidade de sílica coloidal modificada (% em peso)	Resistência pelicular (N/cm)
0	13±1
1	19±1
2	21±1
5	18±1

Dos resultados acima é possível concluir que a adição do organosol do exemplo 2 resulta em um aumento na resistência.

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparar um precursor de borracha ou uma composição de borracha compreendendo um material particulado inorgânico modificado contendo oxigênio compreendendo as etapas de:

5 a) preparar uma mistura do material particulado inorgânico modificado contendo oxigênio e um primeiro solvente; e

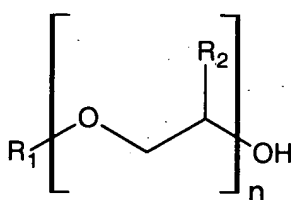
b1) contatar a mistura com um precursor de borracha compreendendo pelo menos um polímero e opcionalmente um segundo solvente; ou

10 b2) contatar a mistura com uma composição de monômeros compreendendo pelo menos um monômero e opcionalmente um segundo solvente, e polimerizar o(s) monômero(s) para formar o precursor de borracha;

15 c) opcionalmente reticular o precursor de borracha na presença de um agente de reticulação para formar uma composição de borracha; e

d) opcionalmente remover os primeiro e/ou segundo solventes durante ou depois de qualquer uma das etapas b1), b2), e c).

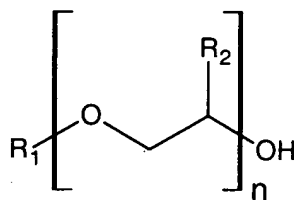
2. Processo de acordo com a reivindicação 1 onde os primeiro e segundo solventes são álcoois alcoxilados de acordo com a fórmula



20 em que R<sub>1</sub> é uma C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquila, R<sub>2</sub> é hidrogênio ou metila, e n é um nº inteiro de 1 a 5.

3. Processo para preparar um precursor de borracha ou uma composição de borracha compreendendo as etapas de:

25 a) preparar uma mistura de uma suspensão aquosa de material particulado inorgânico contendo oxigênio e um álcool alcoxilado de acordo com a fórmula



em que  $R_1$  é uma  $C_1$ - $C_4$  alquila,  $R_2$  é hidrogênio ou metila, e  $n$  é um inteiro de 1 a 5;

b) opcionalmente contatar a mistura com pelo menos um monômero e opcionalmente polimerizar o(s) monômero(s) para formar o precursor de borracha, e/ou com pelo menos um precursor de borracha;

c) contatar pelo menos um agente de acoplamento com a mistura e modificar o material particulado inorgânico contendo oxigênio pelo menos parcialmente;

d) opcionalmente contatar pelo menos um monômero com a mistura resultante e polimerizar o(s) monômero(s) para formar um precursor de borracha, ou contatar pelo menos um precursor de borracha com a mistura resultante;

e) opcionalmente curar os precursores de borracha; e onde opcionalmente a água e/ou o álcool alcoxilado são removidos pelo menos parcialmente da mistura durante ou depois de qualquer uma das etapas c) a e).

4. Processo para preparar um precursor de borracha ou uma composição de borracha compreendendo as etapas de:

a) preparar uma mistura de uma suspensão aquosa de material particulado inorgânico contendo oxigênio e um primeiro solvente;

b) contatar a mistura com pelo menos um monômero, onde pelo menos um monômero é um agente de acoplamento;

c) polimerizar o monômero para formar um precursor de borracha;

d) opcionalmente curar o precursor de borracha; e onde opcionalmente a água e/ou o álcool alcoxilado são removidos pelo menos parcialmente da mistura durante ou depois de qualquer uma das etapas c) a d).

5. Composição de borracha obténível por um processo como

definido em qualquer uma das reivindicações precedentes, compreendendo borracha e um material particulado inorgânico contendo oxigênio modificado com um agente de acoplamento, onde o material particulado inorgânico contendo oxigênio tem uma dimensão entre 1 e 1.000 nm em pelo menos uma direção.

5

6. Composição de borracha de acordo com a reivindicação 5, onde o agente de acoplamento compreende um grupo funcional reativo com o material particulado e um grupo orgânico reativo com a borracha ou com um precursor de borracha.

10

7. Transformação plástica obtível por um processo como definido em qualquer uma das reivindicações 1-4, compreendendo um precursor de borracha e um material particulado inorgânico contendo oxigênio tendo uma dimensão entre 1 e 1.000 nm em pelo menos uma direção, material particulado este que é modificado com um agente de acoplamento onde a quantidade do material particulado varia entre 5 e 80 % em peso, com base no peso total da transformação plástica, e a quantidade do precursor de borracha varia entre 20 e 95 % em peso.

15

8. Transformação plástica de acordo com a reivindicação 7, onde o agente de acoplamento compreende um grupo funcional reativo com o material particulado e um grupo orgânico reativo com a borracha ou com o precursor de borracha.

20

9. Unidade de célula solar compreendendo uma estrutura em camadas compreendendo um eletrodo traseiro, uma camada fotovoltaica, um eletrodo dianteiro, e uma camada superior transparente onde uma camada da composição de borracha como definido em qualquer uma das reivindicações 5 – 6, está presente entre o eletrodo dianteiro e a camada superior transparente, onde a borracha é uma composição de borracha transparente, de preferência uma borracha de silicone.

25

10. Uso da composição de borracha como definido em qualquer uma das reivindicações 5 e 6, em unidades de célula solar, a borracha sendo de preferência uma borracha de silicone.

30

**RESUMO**

Patente de Invenção: "PROCESSO PARA PREPARAR COMPOSIÇÃO DE BORRACHA, COMPOSIÇÃO DE BORRACHA OBTIDA A PARTIR DO MESMO, E USO DA MESMA".

5 A presente invenção refere-se a um processo para preparar um precursor de borracha ou uma composição de borracha compreendendo um material particulado inorgânico modificado contendo oxigênio compreendendo as etapas de:

10 a) preparar uma mistura do material particulado inorgânico modificado contendo oxigênio e um primeiro solvente; e

b1) adicionar a mistura a um precursor de borracha compreendendo pelo menos um polímero e opcionalmente um segundo solvente; ou

15 b2) adicionar a mistura à composição de borracha compreendendo pelo menos um monômero de um precursor de borracha e opcionalmente um segundo solvente, e polimerizar o(s) monômero(s) para formar um precursor de borracha;

c) opcionalmente reticular o precursor de borracha na presença de um agente de reticulação para formar uma composição de borracha; e

20 d) opcionalmente remover os primeiro e/ou segundo solventes antes, durante ou depois de qualquer uma das etapas b1), b2), e c). A invenção refere-se ainda a composições de borracha compreendendo borracha e um material particulado inorgânico contendo oxigênio modificado com um agente de acoplamento.