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

(11) PI 0718381-0 B1

(22) Data do Depósito: 29/09/2007

(45) Data de Concessão: 20/08/2019

(54) Título: PARTÍCULA, COMPOSIÇÃO DE PARTÍCULA-ELASTÔMERO, PRODUTO DE DESLIZAMENTO, ARTIGO DE BORRACHA MECÂNICA, E, MÉTODO PARA VULCANIZAR UMA COMPOSIÇÃO DE BORRACHA.

(51) Int.Cl.: C08K 9/04; C08L 21/00; B60C 1/00; B60C 11/14; C08K 7/02; (...).

(52) CPC: C08K 9/04; C08L 21/00; B60C 1/0016; B60C 11/14; C08K 7/02; (...).

(30) Prioridade Unionista: 06/07/2007 EP 07013303.8; 06/10/2006 EP 06021012.7.

(73) Titular(es): TEIJIN ARAMID B.V..

(72) Inventor(es): RABINDRA NATH DATTA; SEBASTIANUS CHRISTOFFEL JOSEPHUS PIERIK; JOHAN P. BAAIJ.

(86) Pedido PCT: PCT EP2007008496 de 29/09/2007

(87) Publicação PCT: WO 2008/040507 de 10/04/2008

(85) Data do Início da Fase Nacional: 30/03/2009

(57) Resumo: PARTÍCULA, CO:MPOSIÇÃO DE PARTÍCULA-ELASTÔMERO, PRODUTO DE DESLIZAMENTO, ARTIGO DE BORRACHA MECÂNICA, E, MÉTODO PARA VULCANIZAR UMA CO:MPOSIÇÃO DE BORRACHA A invenção pertence a uma partícula compreendendo uma composição contendo uma matriz e um iniciador de radical peróxido ou azo. A composição pode, além disso, compreender um monômero multifuncional polimerizável, contendo pelo menos duas ligações etilênicas. A' invenção refere-se ainda a elastômeros particulares compreendendo dita composição, e produtos de deslizamento, pneus, bandas de rodagem de pneu e cintas compreendendo estes elastômeros particulares.

"PARTÍCULA, COMPOSIÇÃO DE PARTÍCULA-ELASTÔMERO, PRODUTO DE DESLIZAMENTO, ARTIGO DE BORRACHA MECÂNICA, E, MÉTODO PARA VULCANIZAR UMA COMPOSIÇÃO DE BORRACHA"

A invenção pertence a uma partícula compreendendo uma composição contendo uma matriz e um iniciador de radical peróxido ou azo. A invenção refere-se ainda a uma composição de elastômero particular, e a um produto de deslizamento, um pneu, uma banda de rodagem de pneu, uma sub-banda de rodagem, uma cinta e uma mangueira compreendendo dita composição elastomérica particulada.

Na indústria de pneus e cintas, entre outras, melhores propriedades mecânicas, de acúmulo de calor e histerese estão sendo exigidas. É sabido há muito tempo que as propriedades mecânicas da borracha podem ser melhoradas pela utilização de uma grande quantidade de enxofre como um agente de reticulação, para aumentar a densidade dos retículos nas borrachas vulcanizadas. Entretanto, o uso de grandes quantidades de enxofre ressente-se da desvantagem de elevada geração de calor, que resulta em uma significativa diminuição da resistência ao calor e resistência ao fissuramento por flexão, entre outras propriedades, no produto final. A fim de eliminar a desvantagem precedente, foi proposto adicionar-se fibra picada tratada, pelotas produzidas dela, particularmente tratadas com polissulfetos, sal de Bunte e sistemas de vulcanização de enxofre com enxofre. Estas pelotas contêm ainda cera para melhorar o processamento. Embora houvesse aperfeiçoamentos em, p. ex., histerese e fissuramento por flexão, estes aperfeiçoamentos não eram encontrados quando compostos não curados eram envelhecidos antes da vulcanização. Isto é uma desvantagem em aplicações em que compostos não curados são mantidos por um certo número de dias. A presente invenção tem, entre outros seus objetivos, prover partículas que mantêm suas propriedades vantajosas quando usadas em compostos não curados.

Pelotas enceradas como tais são conhecidas na arte. Por exemplo, na EP 0 889 072 o revestimento de pelotas de aramida com um componente polimérico, p. ex., uma cera, foi revelado. Entretanto, estas pelotas não compreendem uma cera contendo peróxido ou um azo.

Na US 6.068.922 pelotas compreendendo fibras de aramida e um polímero extrusável, p. ex., polietileno, polipropileno ou poliamidas são descritas. As fibras podem ser revestidas por agentes de engomadura típicos (RF, epóxi, silicone). Não são descritos revestimentos contendo iniciadores de radical.

A presente invenção provê uma solução para os problemas acima, que são associados com o envelhecimento de compostos vulcanizados. Além disso, as partículas da invenção fornecem mais aperfeiçoamentos das propriedades dinâmicas utilizando uma nova classe de partículas tratadas, incluindo partículas picadas, fibras curtas e polpa na vulcanização de enxofre e peróxido de borrachas e provê uma partícula e uma pelota feita dela que resolve um problema existente há muito tempo de redução da histerese e geração de calor em composições de borracha.

Para este fim a invenção conta com uma partícula compreendendo uma composição contendo uma matriz e um iniciador de radical de peróxido ou azo, em que a partícula é selecionada de aramida, poliéster, poliamida, celulose, e vidro.

O peróxido pode ser qualquer peróxido e contém pelo menos um grupo peróxido. Os peróxidos podem ser mono ou bisperóxidos. Os peróxidos podem ser tecnicamente puros ou misturados com um suporte inorgânico, tal como argila ou sílica, um suporte polimérico, tal como EPDM ou combinações destes suportes. Além disso, os peróxidos podem ser diluídos com um solvente ou um óleo, tal como um óleo de parafina. Além disso, os peróxidos podem ser dispersos em óleo de silicone.

Exemplos de peróxidos adequados incluem peróxido cíclico, peróxido de diacila, peróxido de dialquila, hidroperóxido, peroxicarbonato,

peroxidicarbonato, peroxiéster, peróxido de cetona, derivados de peróxido de cetona, peróxido inorgânico, peroxicetal, peróxido misto e misturas de quaisquer dois ou mais destes peróxidos. Mais preferivelmente, o peróxido é selecionado de dialquil peroxicetal, peróxido de dialquila, di(alquilperóxi)alquileno, di(alquilperóxi) aralquileno, alquil acil peróxido, alquil hidroperóxido ou uma mistura do mesmo dos mesmos, tais como peróxido de dicumila, di(terc-butil)peróxido, di(terc-butilperoxiisopropil)benzeno, peróxi-3,5,5-trimetilexanoato de t-butila, 2,5-dimetil-1,5-di(t-butilperóxi)hexano, hidroperóxido de cumila, 1,1-(terc-butil-perróxi)cicloexano e 1,1-(terc-butilperóxi)-3,3,5-trimetilcicloexano. Muitíssimo preferivelmente, o peróxido é 1,1-(terc-butilperóxi)cicloexano ou 1,1-(terc-butil-peróxi)-3,3,5-trimetilcicloexano.

Os iniciadores do radical azo têm a fórmula geral R-N=N-R', cujos compostos podem ser um precursor de dois radicais R▪ e R'▪ e gás nitrogênio no aquecimento ou irradiação. Os iniciadores do radical azo incluem compostos tais como 2,2'-azobis(2-metilpropanonitrila), 1,1'-azobis(1-cicloexanonitrila), 2,2'-azobis(2-metilbutanonitrila), 4,4'-azobis(ácido 4-cianovalérico), 2,2'-azobis(metil 2-metilpropanato) e 2,2'-azobis(2-fenilpropano).

Em uma forma de realização preferida a invenção refere-se a uma partícula compreendendo uma matriz e um iniciador de radical, que aumenta as propriedades da borracha de um elastômero. A matriz pode ser uma cera, um polímero extrusável, uma carga inorgânica, um óleo, um solvente orgânico ou uma combinação de dois ou mais destes. A composição preferida contém até 85 % em peso da matriz, preferivelmente cera e/ou polímero extrusável, baseados no peso da composição. Exemplos de ceras adequadas são cera microcristalina de cadeias de alquila superior, tais como cadeia de C22-C38 alquila, cera de parafina ou ceras de éster de ácido graxo de cadeia longa de alquila, tais como ésteres de ácidos C12-C50

alcanocarboxílicos. Em vez de uma cera, a matriz pode também ser selecionada de um polímero extrusável. Particularmente úteis são poliolefinas, p. ex., polietileno, polipropileno ou seus derivados, bem como suas misturas. O termo "derivado" significa que a poliolefina pode ser obtida de uma certa olefina e quantidades menores de outras olefinas ou que a poliolefina é uma poliolefina enxertada. Por exemplo, em vez de polietileno puro também polietileno modificado, tal como Plexar®, pode ser usado. As poliolefinas incluem polímeros e copolímeros de alta e baixa densidade. Poliamidas podem também ser usadas. O polímero extrusável pode também ser usado como uma mistura do mesmo com uma cera. A matriz pode conter uma ou mais cargas inorgânicas, tais como sílica, greda branca e argila. A matriz pode conter óleo, tal como óleos de parafina ou nafteno. Opcionalmente, a matriz pode conter um solvente, tal como um alcano saturado.

O iniciador de peróxido e/ou o iniciador de azo, quando presente na composição, não têm qualquer efeito mensurável na vulcanização da borracha. O teor deste iniciador na composição é demasiado baixo para eficazmente vulcanizar a borracha. Assim, independentemente do iniciador de radical da composição desta invenção, é necessário utilizar-se o peróxido ou enxofre para vulcanizar a borracha. Acredita-se assim que o iniciador de radical da partícula compreendendo a composição tenha somente um efeito substancial e vantajoso sobre a adesão das partículas à borracha. Acredita-se ainda que esta adesão melhorada é responsável pelas aperfeiçoadas propriedades, tais como módulo, dureza, resistência à abrasão, histerese, efeito de Payne e acúmulo de calor das borrachas assim tratadas.

O termo "partícula" como aqui usado refere-se a qualquer formato de partícula, incluindo uma pelota como obtida por compressão de partículas individuais por meios convencionais. As partículas podem ser providas com a composição e as pelotas podem ser produzidas delas, por exemplo, cortando-se a partícula contida na composição de matriz-iniciadora

de radical em pelotas ou, alternativamente, primeiro conformando-se as partículas sem a composição em uma pelota, seguido por seu tratamento com a composição. A pelota pode ser composta de qualquer partícula de acordo com a presente invenção. Partículas preferidas são selecionadas de aramida, poliéster, poliamida, celulose e vidro. As partículas podem ser em qualquer forma, tal como fibra picada, fibra curta, polpa, fibrilas e fibridas. As fibras de aramida (que incluem fibra contínua, fibra picada, fibra curta e polpa) têm a preferência, mais especificamente partículas de poli(p-fenileno-tereftalamida) ou tereftalamida de copoli-(parafenileno/3,4'-oxidifenileno. Muitíssimo preferidas são fibra picada e fibra curta.

O termo "pelota" inclui os termos, além de pelota, que são sinônimos ou estreitamente relacionados, tais como tablete, briquete, pastilhas, grânulo e similares. As pelotas podem ser produzidas de qualquer partícula, incluindo fibras cortadas curtas, fibras picadas, fibra curta, polpa, fibrilas e fibrida, misturando-se estas partículas com o iniciador de radical e uma matriz, tal como uma matriz de uma cera, um polímero extrusável, uma carga inorgânica, um óleo, um solvente e/ou qualquer combinação adequada destes.

Por exemplo, a pelota pode ser preparada de acordo com o método descrito no WO 0058064. Alternativamente, as pelotas podem ser preparadas diretamente usando-se fibra picada e similares, cera, e o iniciador de radical e, opcionalmente, monômero multifuncional polimerizável. As partículas, a matriz, o iniciador de radical e, opcionalmente, o monômero multifuncional polimerizável são misturados intensamente e, opcionalmente, aquecidos até uma temperatura no ou acima do ponto de fusão da cera ou polímero extrusado. Então a mistura é formada no formato de uma pelota em uma temperatura abaixo do ponto de fusão da cera ou polímero extrusado. A cera (e/ou polímero extrusável) pode ser usada em quantidades de até 85 % em peso baseados no peso da partícula junto com a composição. Alternativamente, as pelotas podem também ser produzidas de uma mistura do mesmo de

partícula e matriz, após o que o iniciador de radical é adicionado.

Uma forma de realização particularmente preferida da invenção são partículas providas com a composição na forma de um revestimento. Tais partículas, muitíssimo preferivelmente conformadas em uma pelota, são então pelo menos parcialmente revestidas com a composição ou partículas já providas com uma matriz, são pelo menos parcialmente revestidas com o iniciador de radical. O revestimento das partículas, por exemplo, pode ser realizado usando-se uma solução do iniciador de radical em um solvente adequado, p. ex., tolueno, ou utilizando-se uma dispersão de dito iniciador de radical em, p. ex., tolueno/água.

O significado do termo "revestimento" é bem conhecido pela pessoa hábil e pode ser encontrado em qualquer livro didático pertinente. Assim, uma partícula revestida é uma partícula contendo uma camada do material de revestimento (o revestimento) em torno de sua superfície. Se a partícula for parcialmente revestida, somente parte da partícula é coberta por dita camada. Em princípio não há diferença se as partículas são revestidas e transformadas em uma pelota ou quando as partículas são transformadas em uma pelota e então revestidas. A composição de revestimento penetrará completamente na pelota e revestirá as partículas individuais dela. É também possível que o material de revestimento ou parte do material de revestimento penetre entre as fibras da partícula ou mesmo entre filamentos e microfilamentos, desse modo impregnando a partícula.

O tratamento de sua partícula é baseado no iniciador de radical acima, preferivelmente selecionado de 1,1-(terc-butilperóxi)cicloexano e 1,1-(terc-butil-peróxi)-3,3,5-trimetilcicloexano.

O tratamento da partícula (ou da partícula sendo conformada em uma pelota) é baseado na matriz acima, tal como cera de parafina, e iniciador de radical peróxido e/ou azo. Deve ser salientado que o pelo menos revestimento parcial da partícula pode ser feito na partícula como tal ou sobre

a partícula após pelotização da partícula.

As partículas da invenção podem também conter uma cera como um meio de veículo para melhorar o processamento. Exemplos de ceras adequadas são cera microcristalina de cadeias de alquila superior, tais como cadeias de C22-C38 alquila, cera de parafina ou ceras de éster de ácido graxo de cadeia longa de alquila, tais como ésteres de ácidos C12-C50 alcano carboxílicos. Após tratamento a partícula pode ser usada como tal ou pode ser cominuída em tamanho apropriado, para ser adequadamente usada em compostos de borracha. Após tratamento as fibras podem ser picadas em apropriado comprimento, para uso em compostos de borracha, ou fibra picada pode ser tratada pelos produtos químicos acima, ou fibras picadas e os produtos químicos acima, incluindo uma cera, podem ser misturados, opcionalmente aquecidos e formados em um formato bem dosável.

O iniciador de radical eleva-se a 0,5 a 50 % em peso, preferivelmente 1 a 30 % em peso, mais preferivelmente 2 a 20 % em peso, com base no peso da partícula. Por toda esta descrição, a expressão "baseado no peso da partícula" significa baseado no peso total da partícula provida com a composição.

As pelotas preparadas de acordo com o método descrito no WO 0058064 podem ser tratadas utilizando-se uma solução de iniciador de radical em um solvente adequado, p. ex., tolueno ou uma dispersão de dito iniciador de radical em, p. ex., tolueno/água ou utilizando-se uma mistura do mesmo de dito iniciador de radical em uma matriz adequada, tal como estearato de estearila ou palmitila. A matriz preferivelmente compreende até 85 % em peso da partícula, mais preferivelmente entre 20 e 67 % em peso.

As pelotas podem ser preparadas diretamente usando-se fibra picada, cera e iniciador de radical como descrito acima. Preferivelmente, a cera é estearato de estearila ou estearato de palmitila.

As composições preferidas compreendem 5-98 % em peso de

iniciador de radical com base no peso da composição. A expressão "o peso da composição" como usada neste relatório significa o peso da composição somente, isto é, sem a partícula.

Em outro aspecto a invenção refere-se a uma composição de borracha que é o produto de reação de vulcanização de uma borracha, um agente de vulcanização e a partícula de acordo com a presente invenção. A partícula da invenção diminui a histerese e o efeito de Payne e reduz a formação de calor da composição de borracha. Também descrito é um processo de vulcanização realizado na presença da partícula e o uso destas partículas na vulcanização de borrachas. O agente de vulcanização pode ser um peróxido ou enxofre. O enxofre pode ser substituído por um doador de enxofre.

Além disso, a presente invenção refere-se a um processo de vulcanização realizado na presença das partículas e ao uso destas partículas na vulcanização de borrachas. Além disso, a invenção também abrange produtos de borracha que compreendem pelo menos alguma borracha que foi vulcanizada, preferivelmente vulcanizada com enxofre ou peróxido, na presença de ditas partículas.

A presente invenção fornece borracha tendo excelente comportamento de histerese e acúmulo de calor, sem ter um significativo efeito adverso nas propriedades restantes, quando comparada com sistemas de vulcanização de enxofre ou peróxido similares sem quaisquer das partículas. Além disso, as propriedades do composto de borracha são independentes do tempo entre mistura e vulcanização durante um período de pelo menos 28 dias.

Para este fim, a invenção também refere-se a uma composição elastomérica compreendendo

(a) 100 partes em peso de pelo menos uma borracha natural ou sintética;

(b1) 0,1 a 25 partes em peso de uma quantidade de enxofre e/ou doador de enxofre; ou

(b2) 0,1 a 20 partes em peso de peróxido; e

(c) 0,1 a 20 partes em peso da partícula descrita acima.

Quantidades preferidas de enxofre, respectivamente doador de enxofre são 1 a 20 partes em peso, mais preferivelmente 1 a 15 partes.

Quantidades preferidas de peróxido são 1 a 20 partes em peso, mais preferivelmente 1 a 15 partes.

Quantidades preferidas da partícula acima são na faixa de 1 a 20 partes em peso.

A presente invenção é aplicável a todas as borrachas naturais e sintéticas. Exemplos de tais borrachas incluem mas não são limitados borracha natural, borracha de estireno-butadieno, borracha de butadieno, borracha de isopreno, borracha de acrilonitrila-butadieno, borracha de cloropreno, borracha de isopreno-isobutileno, borracha de isopreno-isobutileno bromadas, borracha de isopreno-isobutileno cloradas, ter-polímeros de etileno-propileno-dieno, bem como combinações de duas ou mais destas borrachas e combinações de uma ou mais destas borrachas com outras borrachas e/ou compostos termoplásticos.

Quando vulcanização de enxofre é aplicada, o nível requerido de enxofre durante o processo de vulcanização é provido por enxofre, opcionalmente junto com doadores de enxofre, ou somente doadores de enxofre. Exemplos de enxofre que pode ser usado no processo de vulcanização incluem vários tipos de enxofre, tais como enxofre em pó, enxofre precipitado e enxofre insolúvel. Exemplos de doares de enxofre incluem mas não são limitados a dissulfeto de tetrametiltiuram, dissulfeto de tetraetiltiuram, dissulfeto detetrabutiltiuram, hexassulfeto de dipentametileno tiuram, tetrassulfeto de dipentametileno tiuram, ditiodimorfolina e suas misturas.

Doadores de enxofre podem ser usados em vez de ou além do enxofre. Aqui o termo "enxofre" também incluirá ainda doadores de enxofre e a mistura de enxofre e doadore(s) de enxofre. Além disso, a quantidade de enxofre empregado no processo de vulcanização, quando aplicada a doadores de enxofre, significa a quantidade de enxofre que é convertida pelo doador de enxofre.

Mais particularmente, a presente invenção refere-se a uma composição de borracha vulcanizada por enxofre, que compreende o produto de reação da vulcanização de (a) 100 partes em peso de pelo menos uma borracha natural ou sintética; (b) 0,1 a 25 partes em peso de uma quantidade de enxofre e/ou uma quantidade de doador de enxofre provendo 0,1 a 25 partes em peso de enxofre; e (c) 0,1 a 20 partes em peso da partícula da invenção, preferivelmente em que a partícula é fibra picada, fibra curta (fibra curta), ou pelotas feitas delas.

A partícula da presente invenção é baseada em polímeros naturais e sintéticos. Exemplos de tais polímeros incluem aramida, tais como para-aramida, poliamida, poliéster, celulose, tal como raiom e vidro, bem como combinações de dois ou mais destes fios.

Muitíssimo preferivelmente, a partícula é fibra de poli(para-fenileno-tereftalamida), que é comercialmente disponível sob o nome comercial Twaron® ou copoli-(para-fenileno/3,4'-oxifenileno tereftalamida), que é comercialmente disponível sob o nome comercial Technora®.

A quantidade de enxofre a ser composto com a borracha é baseada em 100 partes de borracha, usualmente 0,1 a 25 partes em peso e, mais preferivelmente, 0,2 a 8 partes em peso. A quantidade de partícula a ser composta com a borracha é, com base em 100 partes de borracha, de 0,1 a 25 partes em peso e, mais preferivelmente, 0,2 a 10,0 partes em peso e, muitíssimo preferivelmente, 0,5 a 5 partes em peso. O agente de vulcanização e a partícula da invenção podem ser adicionados como uma pré-mistura ou simultânea ou separadamente à borracha e eles podem ser adicionados

separadamente ou juntos com outros ingredientes de composição da borracha também. Usualmente é também desejável ter-se um acelerador da vulcanização no composto de borracha. Aceleradores de vulcanização conhecidos convencionais podem ser empregados. Aceleradores de vulcanização preferidos incluem mercapto benzotiazol, dissulfeto de 2,2'-mercapto benzotiazol, aceleradores de suflenamida incluindo N-cicloexil-2-benzotiazol sulfenamida, N-terc-butil-2-benzotiazol sulfenamida, N,N-diciloexil-2-benzotiazol sulfenamida e 2-(morfolinotio)benzotiazol; aceleradores de derivado de ácido tiofosfórico, tiurans, ditiocarbamatos, difenil guanidina, diortotolil guanidina, ditiocarbamilsulfenamidas, xantatos, aceleradores de triazina e suas misturas.

Se o acelerador de vulcanização for empregado, quantidades de 0,1 a 8 partes em peso, com base em 100 partes em peso da composição de borracha, são usadas. Mais preferivelmente, o acelerador de vulcanização compreende 0,3 a 4,0 partes em peso, com base em 100 partes em peso de borracha.

O processo de vulcanização pode também ser realizado por composto não contendo enxofre, tais como peróxidos ou uma combinação de óxido metálico e tiouréia de etileno. Preferivelmente, o processo de vulcanização sem enxofre é realizado por peróxidos. Exemplos de peróxidos que podem ser usados no processo de vulcanização incluem vários tipos de peróxido de dialquila, alquil-aralquila, diaralquila, alquil-cetal e diaroila e suas misturas. Os peróxidos podem ser mono ou bis-peróxidos. Exemplos de tais peróxidos incluem peróxido de dicumila, di(terc-butil)peróxido, terc-butilcumilperóxido, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperóxido)-hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperóxi)hexina-3, 4,4-di(terc-butil-peróxi)valerato e di(terc-butilperóxi-isopropil)benzeno. Os peróxidos podem ser tecnicamente puros ou misturados com um suporte inorgânico, tal como argila ou sílica, um suporte polimérico tal como EPDM ou combinações destes suportes. Os

peróxidos podem ser dispersos em óleo de silicone.

Além disso, o processo de vulcanização pode ser realizado na presença de um monômero multifuncional polimerizável.

A quantidade de peróxido a ser composto com a borracha é, com base em 100 partes de borracha, usualmente de 1 a 20 partes em peso e, mais preferivelmente, 2 a 12 partes em peso. A quantidade da partícula da invenção, preferivelmente partícula ou pelota de aramida tratada com peróxido, a ser composta com a borracha é, com base em 100 partes de borracha, 0,1 a 20 partes em peso e, mais preferivelmente, 0,5 a 15 partes em peso e, muitíssimo preferivelmente, 1 a 10 partes em peso. Estes ingredientes podem ser empregados como uma pré-mistura ou adicionados simultânea ou separadamente e podem ser adicionados separadamente ou juntos com outros ingredientes de composição de borracha também.

Outros aditivos de borracha convencionais podem também ser empregados em suas quantidades usuais tanto em vulcanização de enxofre como vulcanização de peróxido. Por exemplo, agente de reforço tal como negro de fumo, sílica, argila, greda branca e outras cargas minerais, bem como misturas de cargas, podem ser incluídos na composição de borracha. Outros aditivos tais como óleos de processamento, auxiliares de processamento, borracha artificial, agentes de composição e ativadores, tais como ácido esteárico e óxido de zinco, podem ser incluídos em quantidades convencionais conhecidas. Os aditivos de borracha que podem ser usados são bem conhecidos do perito e uma sua listagem extensa pode ser encontrada em livros didáticos, tais como W. Hofmann, "Rubber Technology Handbook, Capítulo 4, Rubber Chemicals and Additives, pp. 217-353, Hanser Publishers, Munich 1989.

Outros retardantes de vulcanização prematura, tais como anidrido ftálico, anidrido piromelítico, trianidrido hexacarboxílico de benzeno, anidrido 4-metilftálico, anidrido trimelítico, anidrido 4-cloroftálico, N-cicloexil-tioftalimida, ácido salicílico, ácido benzóico, anidrido maleico e N-

nitrosodifenilamina podem ser também incluídos na composição de borracha em quantidades convencionais conhecidas. Finalmente, em aplicações específicas, pode também ser desejável incluir promotores de adesão, tais como sais de cobalto e ditiossulfatos em quantidades convencionais.

O processo é realizado em uma temperatura de 110-220°C durante um período de até 24 horas. Mais preferivelmente, o processo é realizado em uma temperatura de 120-190°C durante um período de até 8 horas, na presença de 0,1 a 20 partes em peso, mais preferível é o uso de 0,2-5 partes em peso das partículas da invenção, mais especificamente compreendendo fibra picada, fibra curta ou pelotas produzidas delas. Os aditivos para a composição de borracha como mencionado acima podem também estar presentes durante o processo de vulcanização.

Em uma forma de realização mais preferida, o processo de vulcanização é realizado em uma temperatura de 120-190°C por 8 horas ou menos, na presença de 0,1 a 8 partes em peso, com base em 100 partes em peso de borracha, de pelo menos um acelerador de vulcanização.

A invenção também inclui artigos de manufatura, tais como produtos de deslizamento, pneus, bandas de rodagem de pneus, sub-bandas de rodagem de pneus, cintas ou mangueiras que compreendem borracha vulcanizada de enxofre ou peróxido, que é vulcanizada na presença da partícula da presente invenção.

A invenção é ainda ilustrada pelos seguintes exemplos, que não devem ser interpretados como limitando a invenção de forma alguma.

Métodos Experimentais

Nos seguintes exemplos, composição, vulcanização e teste de borracha foram realizados de acordo com métodos padrão, exceto como de outro modo citado: Os compostos de base foram misturados em um misturador interno tipo Banbury de 1,6 litro Farrel Bridge™ BR (preaquecimento a 50°C, velocidade do rotor 77 rpm, tempo de mistura 6 min com esfriamento total).

Os ingredientes de vulcanização foram adicionados aos compostos em um moinho de dois rolos Schwarbenthan Polymix™ 150L (fricção 1:1,22, temperatura 70°C, 3 min). As características de cura foram determinadas utilizando-se um reômetro Monsanto™ MDR 2000E (arco 0,5°) de acordo com ISO 6502/1999. Delta S é definido como uma extensão da reticulação e é derivado da subtração do mais baixo torque (ML) do mais elevado torque (MH).

As folhas e os espécimes de teste foram vulcanizados por moldagem por compressão em uma prensa Fontyne™ TP-400.

As medições de tração foram realizadas utilizando-se um testador de tração Zwick™ 1445 (ISO-2 halteres, propriedades de tração de acordo com ASTM D 412-87, resistência ao rasgamento de acordo com ASTM D 624-86).

A abrasão foi determinada usando-se um testador de abrasão Zwick como perda volumétrica por 40 m de trajeto deslocado (DIN 53516).

A dureza é medida de acordo com ISO 48: 1994.

O acúmulo de calor e deformação por compressão após carga dinâmica foram determinados usando-se um Goodrich™ Flexometer (carga 1 MPa, curso 0,445 cm, frequência 30 Hz, temperatura de início 100°C, tempo de deslocamento 120 min ou até estourar; ASTM D 623-78).

As análises mecânicas dinâmicas, por exemplo, módulo de perda e delta tangente foram realizadas utilizando-se um Eplexo™ Dynamic Mechanical Analyzer (pré-esforço 10%, frequência 15 Hz, ASTM D2231).

O efeito de Payne é um aspecto particular do comportamento de tensão-esforço da borracha, especialmente compostos de borracha contendo cargas tais como negro de fumo. A medição é realizada sob condições de carga cíclica e é manifesta como uma dependência do módulo de armazenagem visco-elástico na amplitude do esforço aplicado.

Exemplo 1

As pelotas de fio de aramida foram preparadas de acordo com o

WO 0058064 e continham 80 % em peso de Twaron e 20 % em peso de resina de polietileno. O tratamento destas pelotas foi realizado da seguinte maneira;

Trigonox® 29-C75 e Trigonox® 29-40B são comercialmente disponíveis na Akzo Nobel Polymer Chemicals. Trigonox® 29 é 1,1-bis(t-butilperóxi)-3,5,5-trimetilcicloexano. Trigonox® 29-C75 é uma solução de 75 % em peso de 1,1-bis(t-butilperóxi)-3,5,5-trimetilcicloexano em um solvente mineral e Trigonox® 29-40B é uma mistura do mesmo de 1,1-bis(t-butilperóxi)-3,5,5-trimetilcicloexano com sílica e greda branca.

Cerca de 50 g de pelotas de para-amida foram misturadas com cera derretida contendo Trigonox® 29-C75 ou 40B em várias concentrações e, opcionalmente, argila. Quando Trigonox® 29-C75 foi aplicado, parte do solvente mineral presente em Trigonox® 29-C75 foi permitido evaporar. Subsequentemente, as pelotas foram esfriadas utilizando-se gelo seco e um pequeno excesso de cera solidificada, possivelmente contendo pequenas quantidades de Trigonox® 29, foi removido por peneiramento. Como comparação, uma amostra sem qualquer Trigonox® 29 foi preparada. As pelotas de fibra de p-aramida são resumidas na Tabela 1.

Tabela 1. Fibra de aramida e tratamentos.

Partícula:polímero:cera:Trigonox29:aditivo	%p.:%p.:%p.:%p.:%p.	Observação	Entrada
Twaron:PE:ácido esteárico:-:Sunolite	37.9:9.5:42.0:-:10.6	Comparação	T1
Twaron:PE:Sunolite:C75:solvente	37.6:9.4:36.8:14.8:1.4	invenção	T2
Twaron:PE:Sunolite:C75:solvente	37.8:9.4:39.7 :10.7:2.4	invenção	T3
Twaron:PE:Sunolite:C75:solvente	38.2:9.6:43.5:7.1:1.6	invenção	T4
Twaron:PE:Sunolite:C75:solvente	38.3:9.6:47.8:3.6:0.7	invenção	T5
Twaron:PE:Sas.5998:C75:solvente	37.6:9.4:44.2:7.2:1.6	invenção	T6
Twaron:PE:Sas.5998:C75:argila:solvente	36.4:9.1:33.1:7.4:12.5:1.5	invenção	T7
Twaron:PE:St.st.:C75:solvente	38.4:9.6:43.5:7.1:1.4	invenção	T8
Twaron:PE:Sunolite:40B:sílica/greda branca	33.0:8.2:24.7:13.7:20.6	invenção	T9
Twaron:PE:Sunolite:40B:sílica/greda branca	36.2:9.0:36.5:7.3:11.0	invenção	T10

PE = polietileno; Sunolite = Sunolite 240, uma cera microcristalina; solvente = álcool mineral presente em Trigonox® 29-C75; Sas. 5998 = Sasolwax 5998, que é uma cera de parafina; argila = Polestar 200 clay; St. = estearato de estearila (Radia® 7501 da Oleon NV); sílica/greda branca = mistura de sílica e greda branca presente em Trigonox 29-40B.

O acelerador empregado foi N-cicloexil-2-benzotiazol sulfenamida (CBS). Detalhes das formulações são dados na Tabela 2.

Tabela 2. Formulações de borracha incorporando partículas de fibra de aramida

Experimento →	A	B	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ingredientes↓												
NR SVR 10	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Europrene BR 40	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Preto N-326	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53
Óxido de zinco	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Ácido esteárico	2	2	0,72	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Óleo aromático	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Antidegradante 6PPD	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Antioxidante TMQ	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Acelerador CBS	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
enxofre	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Trigonox® 29-40B	0,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
T1	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
T2	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0
T3	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0
T4	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0
T5	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0
T6	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0
T7	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0
T8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0
T9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0
T10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3

NR é borracha natural; BR é polibutadieno; 6PPD é N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilenodiamina, TMQ é antioxidante 2,2,4-trimetil-1,2-diidro-quinolina polimerizado, CBS é N-cicloexil benzotiazil sulfenamida.

As borrachas vulcanizadas listadas na Tabela 2 foram testadas de acordo com as normas ASTM/ISO descritas sob métodos Experimentais. A é um experimento de controle com adição de Trigonox® 29-40B e B é um experimento de controle (somente borracha), 1 é um experimento comparativo com partículas de aramida sem iniciador de radical e 2 a 10 são experimentos de acordo com a invenção. Os resultados são dados nas Tabelas 3-6.

Tabela 3. Efeito das misturas a 100°C nas características de processamento (viscosidade Mooney).

Experimento→	A	B	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ML(1+4), MU	39,9	40,2	41,8	40,5	41,4	39,7	38,9	40,6	39,7	38,9	40	41,1

Os dados da Tabela 3 mostram que as partículas de fibra curta de acordo com a presente invenção (mistura de 2 com 10) apresentam baixa viscosidade como evidenciado pelos valores ML (1+4).

Tabela 4. Efeito das misturas a 150°C em delta torque.

Experimento→	A	B	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Delta S, Nm	1,40	1,42	1,50	1,37	1,40	1,43	1,47	1,43	1,45	1,43	1,42	1,44

Os dados da Tabela 4 mostram que as partículas de acordo com a presente invenção (2 a 10) não influenciam a extensão da reticulação, como demonstrado pelos valores delta S.

Tabela 5. Avaliação das partículas de fibras curtas no efeito Payne

Experimento→	A	B	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\Delta(G'_{0.7}-G'_{20})$ (kPa)	165	158	188	82	91	106	153	93	106	102	94	102
$\Delta(G'_{0.7}-G'_{90})$ (kPa)	206	200	233	132	138	152	197	140	151	147	140	148

É óbvio pelos dados representados na Tabela 5 que as partículas da invenção têm um menor efeito Payne.

Tabela 6. Avaliação da melhoria das propriedades mecânicas dinâmicas

Experimento →	A	B	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Elevação temperatura, °C	14,9	14,9	15,4	13,1	12,8	14,2	15,1	12,7	13,3	13,9	13,4	13,5
Perda de módulo, MPa	0,88	0,97	1,07	0,645	0,645	0,79	0,88	0,75	0,78	0,78	0,68	0,79
Delta tangente	0,165	0,177	0,176	0,123	0,122	0,142	0,154	0,135	0,140	0,141	0,125	0,140

Observa-se que as partículas contendo peróxido (mistura 2 a 10) mostram melhoradas propriedades mecânicas dinâmicas. A melhoria é realizada independentemente do tipo de cera (misturas 4, 6 e 8), presença de argila (mistura 6 e 7) e formulação de peróxido (mistura 2 e 9). Concentrações de peróxido mais elevadas da partícula de fibra de aramida fornecem maiores melhorias na delta tangente (mistura 2 a 5 e mistura 9 e 10).

Exemplo 2

Pelotas de fibra curta de aramida foram preparadas de acordo com WO 0058064 e continham 80 % em peso de Twaron e 20 % em peso de resina de

polietileno. O tratamento das pelotas foi realizado da seguinte maneira:

Radia® 7501 (estearato de estearila) é comercialmente disponível na Oleon NV.

Em um misturador 80 L Nauta, 9,0 kg de estearato de estearila foram adicionados e derretidos e aquecidos a cerca de 70°C. Em seguida, 9,0 kg de Trigonox® 29-40B foram adicionados em porções. A mistura foi continuada até uma massa homogênea ter sido obtida. Em seguida 12 kg de pelotas de fibra curta de aramida foram adicionadas e a mistura foi continuada por cerca de 30 min. Em seguida o aquecimento foi desligado e o produto foi esfriado pela adição de 10,7 kg de pelotas de gelo seco. Finalmente, o misturador Nauta foi esvaziado. O produto (T11 na Tabela 7) foi testado como tal. A relação de partícula de Twaron: polietileno: estearato de estearila: Trigonox 29-40B é igual a 32: 8: 30: 30.

O acelerador empregado foi N-cicloexil-2-benzotiazol sulfenamida (CBS). Detalhes das formulações são dados na Tabela 7.

Tabela 7: Formulações de borracha incorporando pelotas de aramida

Experimento →	C	D	11	12	13	14
Ingredientes↓						
NR SVR 10	80	80	80	80	80	80
Europrene BR 40	20	20	20	20	20	20
Negro de Fumo N-326	55	53	53	53	53	53
Óxido de zinco	5	5	5	5	5	5
Ácido esteárico	2	2	2	0	2	0
Óleo aromático	8	8	8	8	8	8
Antidegradante 6PPD	2	2	2	2	2	2
Antioxidante TMQ	1	1	1	1	1	1
Acelerador CBS	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
enxofre	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
T11	0	0	1	0	0	0
T11	0	0	0	2	0	0
T11	0	0	0	0	3	0
T11	0	0	0	0	0	5

NR é borracha natural; BR é polibutadieno; 6PPD é N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilenodiamina, TMQ é antioxidante de 2,2,4-trimetil-1,2-diidroquinolina polimerizado.

As borrachas vulcanizadas listadas na Tabela 7 foram testadas de acordo com as normas ASTM/ISO. C e D são experimentos de controle (somente borracha) e 11 a 14 são experimentos de acordo com a presente

invenção. Os resultados são dados nas Tabelas 8-12.

Tabela 8. Efeito das misturas a 100°C nas características de processamento (viscosidade Mooney).

Experimento →	C	D	11	12	13	14
ML(1+4), MU	39	39	38	42	38	45

Os dados da Tabela 8 mostram que a partícula de fibra de acordo com a presente invenção mostra baixa viscosidade, como evidenciado pelos valores ML (1 + 4).

Tabela 9. Efeito das misturas a 150°C no delta torque.

Experimento→	C	D	11	12	13	14
Delta S, Nm	1,54	1,48	1,47	1,40	1,42	1,42

Os dados da Tabela 9 mostram que as partículas de fibra de acordo com a presente invenção não apresentam efeito sobre os valores de delta torque.

Tabela 10. Avaliação das fibras tratadas para melhoria das propriedades mecânicas

Experimento →	C	D	11	12	13	14
Módulo, 300%, MPa	8,8	8,5	9,2	10,6	10,0	10,5
Dureza (IRHD)	62	62	61	61	61	62

É óbvio pelos dados fornecidos na Tabela 10 que a partícula de fibra contendo peróxido (mistura 11 a 14) da invenção têm módulo e dureza similares aos dos compostos de referência.

Tabela 11. Avaliação da melhoria das propriedades mecânicas dinâmicas

Experimento →	C	D	11	12	13	14
Módulo de perda, MPa	0,94	0,92	0,72	0,65	0,70	0,70
Delta tangente	0,162	0,164	0,136	0,123	0,128	0,129

Observa-se que as partículas de fibra (misturas 11 a 14) apresentam melhoradas propriedades mecânicas dinâmicas.

Tabela 12. Avaliação da partícula de fibra tratada no efeito de Payne a 100°C

Experimento→	C	D	11	12	13	14
$\Delta(G'_{0,7}-G'_{20})$ (kPa)	228	181	135	89	98	125
$\Delta(G'_{0,7}-G'_{90})$ (kPa)	272	225	180	140	144	181

Observa-se que as partículas de fibra contendo peróxido

(misturas 11 a 14) apresentam melhorado efeito de Payne, indicando uma melhor distribuição do negro de fumo na borracha.

Exemplo 3

Pelotas de fibra curta de aramida foram preparadas de acordo com WO 0058064 e continham 80 % em peso de Twaron e 20 % em peso de resina de polietileno. O tratamento das pelotas foi feito da seguinte maneira:

Cerca de 50 g de pelotas de para-aramida foram misturadas com cera fundida, contendo um iniciador de radical, a fim de obter-se uma concentração de oxigênio ativo de cerca de 1%, a menos que de outro modo indicado. Subsequentemente, as pelotas foram esfriadas usando-se gelo seco e um pequeno excesso de cera solidificada, possivelmente contendo pequenas quantidade de iniciador de radical, foi removido por peneiramento. As pelotas de fibra de p-aramida são resumidas na Tabela 13.

Tabela 13. Pelotas de fibra curta de aramida

Partícula:polímero:cera:iniciador radical:aditivo	%P.:%P.:%P.:%P.:%P.	Observação	Entrada
Twaron:PE:St. St.:Trigonox 29-C75:Sunpar 2280	40,2:10,1:30,9:12,5:6,3	invenção	T12
Twaron:PE:St. St.:peróxido de dicumila	39,4:9,9:34,3:16,4:-	invenção	T13
Twaron:PE:St. St.:di(t-butilperoxisopropil)-benzeno	39,8:9,9:39,7:10,6:-	invenção	T14
Twaron:PE:St. St.:peróxido de dilauroíla	40,2:10:25,8:24:-	invenção	T15
Twaron:PE:St. St.:t-butilperóxi-3,5,5-tri-metilexanoato	40,2:10,1:35,6:14,1:-	invenção	T16
Twaron:PE:St. St.:t-butilperoxibenzoato	40,1:10:38,1:11,8:-	invenção	T17
Twaron:PE:St. St.:hidroperóxido de cumila (88%)	40:10:39,7:10,3:-	invenção	T18
Twaron:PE:St. St.:azobis(isobutironitrila) (AIBN)	41,3:10,3:36,3:12,1:-	invenção	T19

PE = polietileno; St. St. = estearato de estearila (Radia® 7501 da Oleon NV);

A absorção de AIBN em T19 não foi completa.

O acelerador empregado foi N-cicloexil-2-benzotiazol sulfenamida (CBS). Detalhes das formulações são listados na Tabela 14.

Tabela 14. Formulações de borracha incorporando partículas de fibra de aramida

Experimento →	E	E	15	16	17	18	19	20	21	22
NR SVR 10	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Europrene BR 40	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Negro N-326	55	53	53	53	53	53	53	53	53	53
Óxido de zinco	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Ácido esteárico	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Óleo aromático	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Antidegradante 6PPD	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Antioxidante TMQ	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Acelerador CBS	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
enxofre	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
T12	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0
T13	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0
T14	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0
T15	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0
T16	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0
T17	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0
T18	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0
T19	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3

NR é uma borracha natural; BR é polibutadieno; 6PPD é N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilenodiamina; TMQ é antioxidante de 2,2,4-trimetil-1,2-diidroquinolina polimerizado; CBS é N-cicloexil benzotiazil sulfenamida.

As borrachas vulcanizadas listadas na Tabela 14 foram testadas de acordo com as normas ASTM/ISO. E e F são experimentos de controle (somente borracha) e 15 a 22 são experimentos de acordo com a presente invenção. Os resultados são dados nas Tabelas 15-17.

Tabela 15. Efeito das misturas a 150°C em delta torque

Experimento→	E	F	15	16	17	18	19	20	21	22
Delta S, Nm	1,52	1,44	1,47	1,48	1,5	1,51	1,49	1,53	1,52	1,5

Os dados na Tabela 15 mostram que as partículas de acordo com a presente invenção (mistura 15 a 22) não influenciam a extensão da reticulação, como demonstrado pelos valores delta S.

Tabela 16. Avaliação da melhoria das propriedades mecânicas dinâmicas

Experimento→	E	F	15	16	17	18	19	20	21	22
Perda de módulo, MPa	1,11	1,0	0,87	0,83	0,90	1,02	0,89	0,97	0,85	0,98
Delta tangente	0,180	0,177	0,154	0,146	0,153	0,170	0,151	0,160	0,146	0,164

Os dados da Tabela 16 mostra que todas as partículas, cada uma contendo um diferente iniciador de radical, fornecem uma diminuição na delta tan. O efeito é encontrado tanto para iniciadores de radical do tipo

peróxido (mistura 25 a 21) como iniciador de radical tipo azo (mistura 22). A diminuição da delta tangente é muitíssimo significativa quando radicais alcóxi e/ou hidróxi são gerados (misturas 15, 16, 17, 19, 21).

Tabela 17. Avaliação da partícula de fibra tratada no efeito Payne a 100°C.

Experimento→	E	F	15	16	17	18	19	20	21	22
$A(G'_{0.7}-G'_{20})$ (kPa)	226	183	135	124	151	181	132	144	124	170
$A(G'_{0.7}-G'_{90})$ (kPa)	271	226	177	168	196	225	175	186	164	215

Observa-se que as partículas de fibra contendo radical (misturas 15 a 22) mostram melhorado efeito Payne, indicando uma melhor distribuição do negro de fumo na borracha.

Exemplo 4

A mesma partícula de fibra de aramida descrita no Exemplo 2 foi usada.

O acelerador empregado foi N-cicloexil-2-benzotiazol sulfenamida (CBS).

Detalhes das formulações são listados na Tabela 18. As formulações são representativas de um composto de pneu fora-de-estrada.

Tabela 18. Formulações de borracha incorporando pelotas de aramida

Experimento→	G	23	24
Ingredientes↓			
NR SVR 10	100	100	100
Negro de Fumo N-220	40	40	40
Zeosil 1165	20	20	20
Si-69	1,5	1,5	1,5
Óleo aromático	3	3	3
Óxido de zinco	5	5	5
Ácido esteárico	2	2	2
In.-Cum.harz B/85	3	3	3
Sunolite 240	1	0,7	0,4
DPG	1	1	1
Acelerador CBS	1,5	1,5	1,5
enxofre	1,5	1,5	1,5
T11	0	0	0
T11	0	1	0
T11	0	0	2

NR é uma borracha natural; Zeosil 1165 é sílica de elevada superfície; Si-69 é bis(3-trietóxi-sililpropil)tetrassulfeto; In.-Cum.harz B/85 é uma resina de cumarona-indeno;

Sunolite 240 é uma cera microcristalina, DPG é difenilguanidina.

As borrachas vulcanizadas listadas na Tabela 18 foram testadas de acordo com as normas ASTM/ISO. G é um experimento de controle (somente borracha) e 23 e 24 são experimentos de acordo com a presente invenção. Os resultados são dados nas Tabelas 19 a 23.

Tabela 19. Efeito das misturas a 100°C nas características de processamento (viscosidade Mooney).

Experimento→	G	23	24
ML(1+4), MU	53	51	48

Os dados da tabela 19 mostram que a partícula de fibra curta de acordo com a presente invenção apresentam baixa viscosidade, como evidenciado pelos valores ML (1+4).

Tabela 20. Efeito das misturas a 150°C em delta torque

Experimento→	G	23	24
Delta S, Nm	1,94	1,94	1,92

Os dados da Tabela 20 mostram que a partícula de fibra de acordo com a presente invenção não mostra um efeito sobre os valores de delta torque.

Tabela 21. Avaliação das fibras tratadas para melhoria das propriedades mecânicas

Experimento→	G	23	24
Módulo, 300%, MPa	14,4	15,5	15
Dureza (IRHD)	73	72	72

É óbvio pelos dados representados na Tabela 21 que a partícula de fibra contendo peróxido (mistura 23 e 24) da invenção têm módulo e dureza similares aos do composto de referência.

Tabela 22. Avaliação da melhoria das propriedades mecânicas dinâmicas

Experimento→	G	23	24
Acúmulo de calor,°C	28,6	28,1	27,6
Perda de módulo, MPa	1,467	1,334	1,279
Delta tangente	0,163	0,152	0,149

Observa-se que as partículas de fibra contendo peróxido (misturas 23 e 24) apresentam melhoradas propriedades mecânicas dinâmicas,

especialmente uma diminuição de quase 20% na delta tangente.

Tabela 23. Avaliação da partícula de fibra tratada no efeito Payne a 100°C.

Experimento→	G	23	24
$\Delta(G'_{07}-G'_{20})$ (kPa)	269	226	215
$\Delta(G'_{0.7}-G'_{90})$ (kPa)	324	280	267

Observa-se que as partículas de fibra contendo peróxido (misturas 23 e 24) mostram melhorado efeito de Payne, indicando uma melhor distribuição de negro de fumo na borracha.

Exemplo 5

A mesma partícula foi aplicada como no Exemplo 2.

Detalhes das formulações deste exemplo são dados na Tabela 24.

Tabela 24

Experimento →	H	25
Ingredientes ↓		
Keltan® 578	100	100
FEF — N550	60	60
SRF — N765	40	40
Sunpar® 2280	50	50
Rhenogran0 ZMMBI-50	1,5	1,5
Naugarde 445	1,5	1,5
enxofre	0,3	0,3
Perkadox ®14-40 Kpd	9	9
T11	O	2

Keltan ® 578 é um composto EPDM; Sunpar ®2280 é um óleo de processamento de parafina; Rhenogran® ZMMBI-50 é um metil-2-mercaptobenzimidazol ligado a 50% de polímero; Naugar® 445 é 4,4'-bis(α,α-dimetilbenzil)difenilamina; Perkadox® 14-40 K-pd é 40% de di(terc-butilperoxiisopropil)benzeno em argila.

As borrachas vulcanizadas listadas na Tabela 24 foram testadas de acordo com as normas ASTM/ISO. A é um experimento de controle (somente borracha) e 1 é um experimento de acordo com a invenção. Os resultados são dados nas Tabelas 25 a 27.

Tabela 25. Efeito das misturas a 100°C nas características de processamento (viscosidade Mooney).

Experimento→	H	25
ML(1+4), MU	58,9	64,1

Os dados da Tabela 25 mostram que a partícula de fibra curta de acordo com a presente invenção apresenta baixa viscosidade, como evidenciado pelos valores ML (1+4).

Tabela 26. Efeito das misturas a 150°C em delta torque

Experimento→	H	25
$A(G'_{03}-G'_{20})$ (kPa)	229	177
$A(G'_{0.3}-G'_{90})$ (kPa)	278	236

Nota-se que a partícula de fibra contendo peróxido (mistura 25) mostra efeito Payne melhorado indicando uma melhor distribuição de negro de fumo na EPDM.

Tabela 27. Avaliação da melhora nas propriedades mecÂnicas dinâmicas

Experimento→	H	25
Perda de módulo, MPa	1,164	1,056
Delta tangente	0,174	0,153

Observa-se que a partícula de fibra contendo peróxido (mistura 25) apresenta melhoradas propriedades mecânicas dinâmicas, especialmente uma diminuição de 12% na delta tangente.

Exemplo 6

Pelotas de fibra curta foram preparadas de acordo com WO 00/58064 e continham 80 % em peso de fibra como indicado na Tabela 28 e 20 % em peso de resina de polietileno. O tratamento das pelotas foi feito da seguinte maneira:

Cerca de 50 g de pelotas de para-aramida foram misturadas com cera fundida contendo um iniciador de radical, a fim de obter-se uma concentração de oxigênio ativo de cerca de 1 %, a menos que de outro modo indicado. Subsequentemente, as pelotas foram esfriadas usando-se gelo seco e um pequeno excesso de cera solidificada, possivelmente contendo pequenas quantidades de iniciador de radical, foi removido por peneiramento. As pelotas de fibra de p-aramida são resumidas na Tabela 28. Além disso, fibra

de vidro cortadas curtas 3 mm Silenka foi tratada com cera e peróxido de um modo similar.

Tabela 28. Partículas de fibra-matriz-iniciador de radical

Partícula:polímero:iniciador de radical cera:aditivo	%P.:%P.:%P.:%P.	Observação	Entrada
Poliéster:PE:St.St.:Trigonox29-C75	39.7:9.9:37.7:12.8	invenção	T20
Poliéster:PE:St.St.	39.3:9.9:50.8	comparação	T21
Náilon:PE:St.St.:Trigonox29-C75	38.8:9.7:38.5:13.0	invenção	T22
Náilon:PE:St.St.	38.5:9.6:51.9	comparação	T23
Lyocell:PE:St.St.:Trigonox29-C75	39.4:9.9:37.9:12.8	invenção	T24
Lyocell:PE:St.St.	39.0:9.7:51.3	comparação	T25
Silenka:St.St.:Trigonox29-C75	34.6:48.9:16.5	invenção	T26
Silenka:St.St.	34.3:65.7	comparação	T27
Twaron:PE:St.St.:Trigonox29-C75	39.3:9.9:38.0:12.8	invenção	T28
Twaron:PE:St.St.	42.9:10.7:46.4	comparação	T29

PE: polietileno; St St. = estearato de estearila (Radia® 7501 da Oleon NV); Lyocell é fio de celulose; Silenka-Silenka 3 mm PPG ECG Tex Z20.

O acelerador empregado foi N-cicloexil-2-benzotiazol sulfenamida (CBS). Detalhes das formulações são listados na Tabela 29.

Tabela 29. Formulações de borracha incorporando partículas de fibra de aramida

Experimento →	J	K	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
Ingredientes ↓												
NR SVR 10	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Europrene BR 40	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Negro N-326	55	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53
Óxido de zinco	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Ácido esteárico	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Óleo aromático	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Antidegradante 6PPD	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Antioxidante TMQ	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Sunolite 240	2	2	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Acelerador CBS	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
enxofre	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
T20	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
T21	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0
T22	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0
T23	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0
T24	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0
T25	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0
T26	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0
T27	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0
T28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0
T29	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3

NR é borracha natural; BR é polibutadieno; 6PPD é N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilenodiamina; TMQ é antioxidante de 2,2,4-trimetil-1,2-diidroquinolina polimerizado; CBS é N-cicloexil benzotiazil sulfenamida.

As borrachas vulcanizadas listadas na Tabela 29 foram testadas de acordo com as normas ASTM/ISO. J e K são experimentos de controle (somente borracha), 27, 29, 31, 33 e 35 são experimentos de comparação (fibra com matriz e/ou cera sem peróxido) e 26, 28, 30, 32 e 34 são experimentos de acordo com a presente invenção. Os resultados são dados nas Tabelas 30-32.

Tabela 30. Efeito das misturas a 150°C em delta torque.

Experimento→	J	K	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
Delta S, Nm	1,59	1,53	1,46	1,51	1,45	1,54	1,46	1,55	1,42	1,52	1,49	1,58

Os dados da Tabela 30 mostram que as partículas de acordo com a presente invenção (mistura 26, 28, 30, 32 e 34) não influenciam a extensão da reticulação, como demonstrado pelos valores delta S.

Tabela 31. Avaliação de melhoria das propriedades mecânicas dinâmicas

Experimento→	J	K	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
Perda de módulo, MPa	0,96	0,79	0,58	0,80	0,55	0,86	0,58	0,88	0,55	0,89	0,54	0,88
Delta tangente	0,155	0,137	0,102	0,134	0,117	0,147	0,108	0,148	0,106	0,154	0,102	0,151

Os dados da Tabela 31 mostram que todas as partículas de fibra-matriz-Trigonox 29, cada uma contendo uma diferente fibra, fornecem uma diminuição de delta tan (mistura 26, 28, 30, 32 e 34), enquanto que delta tangente está no mesmo nível dos experimentos de controle para as partículas de fibra-matriz que não contêm Trigonox 29.

Tabela 32. Avaliação da partícula de fibra tratada no efeito Payne a 100°C.

Experimento→	J	K	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
$\Delta(G'_{0.7}-G'_{20})$ (kPa)	180	146	86	151	74	172	68	154	52	145	84	159
$\Delta (G'_{07}-G'_{90})$ (kPa)	222	193	134	200	121	221	108	194	90	184	128	200

Observa-se que partículas de fibra-matriz-iniciador de radical (mistura 26, 28, 30, 32 e 34) apresentam melhorado efeito Payne, indicando uma melhor distribuição do negro de fumo na borracha, independente do tipo de fibra, enquanto que o efeito de Payne está no mesmo nível dos experimentos de controle para as partículas de fibra-matriz que não contêm um iniciador de radical.

Exemplo 7

As pelotas de fibra curta foram preparadas de acordo com WO 00/58064 e continham 80 % em peso de Twaron e 20 % em peso de resina, como indicado na Tabela 33. O tratamento das pelotas foi realizado da seguinte maneira:

Cerca de 50 g de pelotas de para-amida foram misturadas com cera fundida contendo um iniciador de radical, a fim de obter-se uma concentração de oxigênio ativo de cerca de 1%, a menos que indicado de outro modo. Subsequentemente, as pelotas foram esfriadas utilizando-se gelo seco, e um pequeno excesso de cera solidificada, possivelmente contendo pequenas quantidades de iniciador de radical, foi removido. As partículas de pelota de fibra de p-aramida são resumidas na Tabela 33. Além disso, polpa Twaron, foi tratado com cera e peróxido de uma maneira similar.

Tabela 33. Partículas de fibra-matriz-iniciador de radical

Partícula;polímero:cera;iniciador de radical	%P.:%P.:%P.:%P.	Observação	Entrada
Polpa Tw:-:St.St.:Trigonox 29-C75	34.4:-:49.9:15.7	invenção	T33
Twaron:PA:St.St.:Trigonox 29-40B	35.2:8.8:28.0:28.0	invenção	T34
Twaron:PP:St.St.:Trigonox 29-40B	37.0:9.3:26.9:26.8	invenção	T35

Polpa Tw = Polpa Twaron 1093; PA = poliamida; PP = polipropileno; St. St = Estearato de estearila (Radia® 7501 da Oleon NV).

O acelerador empregado foi N-cicloexil-2-benzotiazol sulfenamida (CBS). Detalhes das formulações são listados na Tabela 34.

Tabela 34. Formulações de borracha incorporando partículas de fibra de aramida

Experimento →	L	M	36	37	38
Ingredientes↓					
NR SVR 10	80	80	80	80	80
Europrene BR 40	20	20	20	20	20
Negro N-326	55	53	53	53	53
Óxido de zinco	5	5	5	5	5
Ácido esteárico	2	2	2	2	2
Óleo aromático	8	8	8	8	8
Antidegradante 6PPD	2	2	2	2	2
Antioxidante TMQ	1	1	1	1	1
Sunolite 240	2	2	1,1	1,1	1,1
Acelerador CBS	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
enxofre	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
T30	0	0	3	0	0
T31	0	0	0	3	0
T32	0	0	0	0	3

NR é borracha natural; BR é polibutadieno; 6PPD é N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilenodiamina, TMQ é antioxidante de 2,2,4-trimetil-1,2-diidro-quinolina polimerizado, Sunolite 240 é uma cera microcristalina, CBS é N-cicloexil benzotiazil sulfenamida.

As borrachas vulcanizadas listadas na Tabela 34 foram testadas de acordo com as normas ASTM/ISO. L e M são experimentos de controle (somente borracha) e 36 a 38 são experimentos de acordo com a presente invenção. Os resultados são dados nas Tabelas 35-37.

Tabela 35. Efeito das misturas a 150°C em delta torque.

Experimento→	L	M	36	37	38
Delta S, Nm	1,52	1,51	1,43	1,45	1,46

Os dados da Tabela 35 mostram que as partículas de acordo com a presente invenção (mistura 36 a 38) não influenciam a extensão da reticulação, como demonstrado pelos valores delta S.

Tabela 36. Avaliação da melhoria das propriedades mecânicas dinâmicas

Experimento→	L	M	36	37	38
Perda de módulo, MPa	0,89	0,82	0,47	0,52	0,49
Delta tangente	0,148	0,143	0,093	0,099	0,096

Os dados da Tabela 36 mostram que a maioria das composições de partícula-matriz-Trogonox 29, compreendendo diferentes

partículas, tanto química como fisicamente, e diferentes matrizes, fornecem uma diminuição da delta tan (misturas 36 a 38).

Tabela 37. Avaliação da Partícula de fibra tratada no efeito Payne a 100°C.

Experimento→	L	M	36	37	38
$A(G'_{0.7}-G'_{20})$ (kPa)	159	138	64	65	60
$A(G'_{0.7}-G'_{90})$ (kPa)	205	183	107	106	103

Observa-se que todas as partículas de partícula-matriz-iniciador de radical (mistura 36 a 38) mostram melhorado efeito Payne, indicando uma melhor distribuição do negro de fumo na borracha, independente do tipo de partícula, e matriz.

REIVINDICAÇÕES

1. Partícula, caracterizada pelo fato de compreender uma composição contendo uma matriz e um iniciador de radical peróxido ou azo, em que a partícula é selecionada de aramida e celulose, e em que a partícula é uma fibra contínua, fibra picada, fibra curta ou polpa, fibrida ou fibrila, e em que matriz é selecionada de um polímero extrusável, uma cera e uma mistura dos mesmos.

2. Partícula de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o iniciador de radical ser um peróxido.

3. Partícula de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de o iniciador de radical ser um dialquil peroxicetal, um dialquil peróxido, um di(alquilperóxi)alquileno, um di(alquilperóxi)aralquileno ou uma mistura dos mesmos.

4. Partícula de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de o iniciador de radical ser 1,1-(terc-butilperóxi)-cicloexano e/ou 1,1-(terc-butilperóxi)-3,3,5-trimetilcicloexano.

5. Partícula de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de a composição compreender 5-98 % em peso do iniciador de radical, com base no peso da composição.

6. Partícula de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o polímero extrusável ser uma poliolefina selecionada de polietileno e/ou um derivado do mesmo, polipropileno e/ou um derivado do mesmo e uma mistura do mesmo.

7. Partícula de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de a cera ser um éster de ácido alcanocarboxílico saturado, tendo 12-50 átomos de carbono, ou uma cera microcristalina sintética, tendo uma cadeia de alquila C22-C38.

8. Partícula de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de compreender até 85 % em peso, com base no peso da partícula,

de pelo menos um de estearato de estearila e estearato de palmitila.

9. Partícula de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizada pelo fato de ser uma fibra de poli(p-fenileno-tereftalamida) ou uma copoli-(parafenileno/3,4'-oxidifenileno tereftalamida).

10. Partícula de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizada pelo fato de ser uma fibra contínua, fibra picada ou fibra curta, que é pré-tratada com uma engomadura.

11. Partícula, caracterizada pelo fato de compreender a composição como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 10, e que a composição elevar-se a 5-90 % em peso, preferivelmente 15-80 % em peso, mais preferivelmente 40-75 % em peso, baseados no peso da partícula.

12. Partícula de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizada pelo fato de ser pelo menos parcialmente revestida com a composição.

13. Composição de partícula-elastômero não curada, caracterizada pelo fato de compreender:

(a) 100 partes em peso de pelo menos uma borracha natural ou sintética;

(b) 0,1 a 25 partes em peso de uma quantidade de enxofre e/ou doador de enxofre, para prover o equivalente de 0,1 a 25 partes em peso de enxofre, ou 0,1 a 20 partes, preferivelmente 1-20 partes, mais preferivelmente 1-15 partes em peso de um peróxido; e

(c) 0,1 a 20 partes, preferivelmente 1-20 partes em peso da partícula como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 12.

14. Composição de partícula-elastômero curada, caracterizada pelo fato de ser obtida pela cura da composição como definida na reivindicação 13.

15. Produto de deslizamento, caracterizado pelo fato de compreender a composição de partícula-elastômero como definida na

reivindicação 14 e um aditivo de deslizamento.

16. Artigo de borracha mecânica, caracterizado pelo fato de compreender a composição como definida na reivindicação 14 ou o produto de deslizamento como definido na reivindicação 15.

17. Artigo de borracha mecânica de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de ser selecionada de um pneu, uma banda de rodagem de pneu, uma sub-banda de rodagem, uma cinta e uma mangueira.

18. Método para vulcanizar uma composição de borracha, caracterizado pelo fato de ser realizado vulcanizando-se borracha sintética ou natural, na presença da partícula como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 12 e com um agente de vulcanização selecionado de enxofre, um doador de enxofre e um peróxido.