



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

(21) BR 102014015196-6 A2



(22) Data do Depósito: 20/06/2014

(43) Data da Publicação: 02/02/2016

(RPI 2352)

(54) **Título:** COMPOSTOS DE BORRACHA CONTENDO SÍLICA MODIFICADA SUPERFICIALMENTE COM OLIGÔMEROS EPOXIDADOS VIA REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO

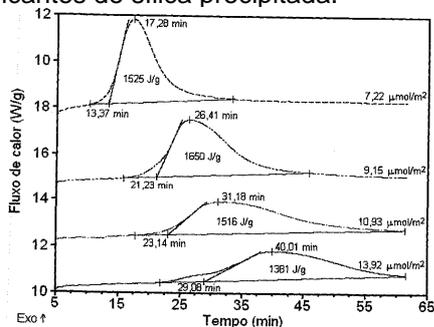
(51) **Int. Cl.:** C08K 3/36; C08K 9/08; B60C 1/00; C08J 3/20

(52) **CPC:** C08K 3/36; C08K 9/08; B60C 1/0016; C08J 3/203

(73) **Titular(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

(72) **Inventor(es):** MARCUS VINÍCIUS BRAUM, MARLY ANTÔNIA MALDANER JACOBI

(57) **Resumo:** COMPOSTOS DE BORRACHA CONTENDO SÍLICA MODIFICADA SUPERFICIALMENTE COM OLIGÔMEROS EPOXIDADOS VIA REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO - A presente invenção descreve uma composição de borracha vulcanizável, para emprego em bandas de rodagem de pneus, a qual inclui uma sílica revestida por cadeias de oligômeros polidiênicos parcialmente epoxidados, ligadas quimicamente e de forma direta à sua superfície, sem a presença de silanos. A invenção pode ser aplicada a quaisquer compostos de borracha que utilizem sílica como carga reforçante, como solados, peças técnicas e perfis extrudados e calandrados. O presente invento pertence à área da química e é aplicável à indústria de pneumáticos e de artefatos de borracha em geral, fabricantes de borrachas líquidas e fabricantes de sílica precipitada.



COMPOSTOS DE BORRACHA CONTENDO SÍLICA MODIFICADA SUPERFICIALMENTE COM
OLIGÔMEROS EPOXIDADOS VIA REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO

Campo de Aplicação

001. A presente invenção descreve uma composição de borracha vulcanizável, para emprego em bandas de rodagem de pneus, a qual inclui uma sílica revestida por cadeias de oligômeros polidiênicos parcialmente epoxidados, ligadas quimicamente e de forma direta à sua superfície, sem a presença de silanos. A invenção pode ser aplicada a quaisquer compostos de borracha que utilizem sílica como carga reforçante, como solados, peças técnicas e perfis extrudados e calandrados.

Antecedentes da Invenção

002. A utilização de sílica precipitada como carga reforçante principal em bandas de rodagens de pneus só foi possível graças à tecnologia do “pneu verde”, na qual é empregado um agente de acoplamento organosilano bifuncional para melhorar a interação entre a carga polar com a matriz polimérica apolar. Introduzida em 1992 pela Michelin (EP 0,501,227 A1), esta tecnologia é atualmente empregada pela indústria de pneumáticos em geral, e possibilita a produção de bandas de rodagens com durabilidade comparável à obtida com compostos carregados com negro-de-fumo, menor resistência ao rolamento (consumo de combustível) e melhor aderência em pista molhada. Apesar dos inegáveis benefícios proporcionados pela tecnologia sílica/silano, a mesma não está isenta de inconvenientes: O elevado custo dos silanos, a necessidade de equipamentos especiais para a mistura, os problemas oriundos da formação de etanol e a estreita janela de processamento desses compostos têm levado à busca de soluções alternativas para a substituição completa ou parcial dos silanos.

003. O método para a obtenção de agregados de sílica revestida consiste em fazer reagir, no estado sólido, a sílica e o polímero epoxidado de baixa massa molar (borracha líquida epoxidada), sem a presença de solventes. De forma mais específica, a sílica precipitada comercial é misturada mecanicamente com

uma borracha líquida epoxidada e o material obtido, na forma de pó impregnado, é submetido a um tratamento térmico para que ocorra a reação (cura) total ou parcial dos grupos epóxido do polímero com os silanóis presentes na superfície da sílica. No caso de cura parcial, a reação é completada durante o processo de produção do composto de borracha em misturador interno, em um processo denominado mistura reativa.

004. O emprego da sílica modificada pelo presente método, em compostos de bandas de rodagem, possibilita a redução ou dispensa da utilização de agentes de acoplamento organosilanos, diminuindo ou eliminando assim os problemas de processamento associados a esta tecnologia e proporcionando menor custo de produção. Além disso, possibilita uma considerável redução na potência consumida para a dispersão da carga na matriz elastomérica, em comparação aos compostos reforçados com sílica silanizada *in situ*. A eficiente interação polímero-carga, obtida com o presente sistema de reforço, reflete-se na redução do efeito Payne (resistência ao rolamento), aumento na resistência à abrasão (durabilidade) e elevada histerese na faixa de 0-30° C (aderência em pista molhada) dos compostos vulcanizados, sendo a magnitude desses efeitos modulada pela micro e macroestrutura do oligômero utilizado no revestimento.

005. No âmbito patentário foram encontrados documentos que tratam da produção de compostos de borracha utilizando sílica modificada com polímeros de baixa massa molar, os quais estão descritos a seguir:

006. Na patente de Agostini et al. (EP 1,134,257 A1), "Rubber composition containing a sílica coated with a liquid low molecular weight epoxidized butadiene polymer", 19/09/2001, é descrita a produção de compostos de borracha para uso em pneus contendo sílica previamente revestida com polibutadieno líquido epoxidado. O processo de revestimento da sílica envolve a utilização de solventes, e é previsto o uso de agentes de acoplamento (silanos) na composição. Em relação à patente EP 1,134,257, o processo descrito no presente pedido não envolve a utilização de solventes na reação entre a sílica e o polímero epoxidado, além de não exigir a utilização de silanos como agentes de acoplamento.

007. A patente US 2003/0216491A1, "Silica powder and method for producing the same", 09/04/2003, relata o tratamento superficial da sílica em pó com compostos de baixa massa molar contendo grupos epóxido. Uma solução contendo o composto epoxidado é aspergida ou gotejada sobre a sílica em pó e a mistura é posteriormente aquecida para que se evapore o solvente e ocorra a abertura dos anéis epóxido e subsequente reação com os grupos silanóis. A sílica modificada obtida é aplicada a tintas de impressão. Em relação à patente 2003/0216491, o processo descrito no presente pedido envolve a reação no estado sólido entre a sílica e o polímero epoxidado, dispensando o uso de solventes.

008. Zhou e Barry, no pedido de patente (US 7,259,204), "Tire compositions comprising surface-modified silica", 21/08/2007, propuseram a modificação superficial da sílica (previamente desidroxilada termicamente) com polímeros aniônicos vivos de baixa massa molar para utilização em pneumáticos. O processo envolve a utilização de solventes orgânicos e pode envolver etapas de purificação. Referente à patente US 7,259,204, o processo descrito no presente pedido envolve a reação no estado sólido entre a sílica e o polímero epoxidado, dispensando o uso de solventes. Além disso, a sílica pode ser usada *in natura*, sem a necessidade de tratamento prévio (desidroxilação). Outra diferença importante reside na forma como o polímero se liga à sílica: no caso da patente US 7,259,204 os grupos reativos localizam-se nas extremidades das cadeias, enquanto que no presente pedido os grupos epóxido estão distribuídos ao longo das cadeias poliméricas. Estas diferenças podem resultar em distintos comportamentos de reforço mecânico nos compostos vulcanizados.

Sumário da Invenção

009. A presente invenção descreve uma composição de borracha que inclui uma sílica precipitada revestida por cadeias de oligômeros polidiênicos parcialmente epoxidados, ligadas quimicamente e de forma direta à sua superfície, sem a presença de silanos. Os vulcanizados obtidos a partir destes

compostos são aplicáveis em componentes de pneus, particularmente em bandas de rodagem.

010. É um objeto da presente invenção a obtenção de sílicas revestidas por cadeias poliméricas quimicamente ligadas à superfície, que podem incluir as dos tipos pirogênica e precipitada, embora as sílicas precipitadas sejam as preferidas. As sílicas precipitadas são aquelas obtidas a partir da acidificação de um silicato metálico solúvel, como por exemplo, o silicato de sódio. Tais sílicas podem ser utilizadas *in natura* ou serem previamente desidratadas, sendo caracterizadas, por exemplo, por apresentarem uma superfície específica *BET*, S_{BET} , medida por adsorção de nitrogênio gasoso a 77K, preferivelmente no intervalo de 100 a 250 m²/g.

011. É ainda um objeto da presente invenção a obtenção de agregados de sílica contendo cadeias poliméricas ligadas quimicamente e de forma direta à sua superfície, sem a presença de silanos.

012. Em uma realização preferencial a inovação reside no fato da reação entre a sílica e o polímero epoxidado de baixa massa molar (borracha líquida epoxidada) ocorrer no estado sólido, sem a presença de solventes.

013. Uma das vantagens do emprego da sílica modificada no presente método em compostos de bandas de rodagem, é que permite a redução ou dispensa da utilização de agentes de acoplamento organosilanos, diminuindo ou eliminando assim os problemas de processamento associados a esta tecnologia e proporcionando menor custo de produção. Além disso, possibilita uma considerável redução na potência consumida para a dispersão da carga na matriz elastomérica, em comparação aos compostos reforçados com sílica silanizada *in situ*. A eficiente interação polímero-carga, obtida com o presente sistema de reforço, reflete-se na redução do efeito Payne (resistência ao rolamento), aumento na resistência à abrasão (durabilidade) e elevada histerese na faixa de 0-30° C (aderência em pista molhada) dos compostos vulcanizados, sendo a magnitude desses efeitos modulada pela micro e macroestrutura do oligômero utilizado no revestimento.

014. O presente invento apresenta uma alternativa para a substituição parcial ou total dos agentes de acoplamento organossilanos, reduzindo ou eliminando assim os inconvenientes de sua utilização, como o elevado custo da matéria-prima, a necessidade de equipamentos especiais para a mistura de compostos com altos teores de sílica, os problemas oriundos da formação de etanol e a estreita janela de processamento (térmica) desses compostos.

015. A sílica modificada superficialmente pelo presente invento apresenta outras vantagens, tais como:

- i. Ser ecologicamente correta, dispensando o uso de solventes. A obtenção dos polímeros epoxidados pode ser feita diretamente a partir da mistura reacional de polimerização, conforme demonstrado em trabalhos na literatura;
- ii. Dispensar a utilização de agentes de acoplamento organossilanos, eliminando assim os problemas de processamento associados a esta tecnologia;
- iii. Possibilitar uma considerável redução na energia empregada para a produção dos compostos elastoméricos em comparação aos compostos silanizados in situ;
- iv. Conferir elevado módulo elástico e mais alta histerese a baixa temperatura aos vulcanizados em que seja aplicada (melhor dirigibilidade em condições de difícil controle e aderência no molhado, no caso de bandas de rodagem de pneus de automóveis).

Descrição das Figuras

016. **Figura 1:** Apresenta as curvas de DSC para as misturas, em variadas proporções, de sílica e PBLH epoxidado a 8,8 mol%. Os termogramas foram obtidos sob fluxo de N₂ e condições isotérmicas, a 170° C.

017. **Figura 2:** Mostra o gráfico do calor de reação (ΔH) versus teor de grupos epóxido por unidade de área externa da sílica (Q_{epox}), em $\mu\text{mol}/\text{m}^2$. Construído a partir dos dados da Figura 1.

018. **Figura 3:** Apresenta as isotermas de cura a 170° C para a mistura de PBLH epoxidado a 8,8 mol% e sílica, a $Q_{\text{epox}} = 9,0 \times 10^{-6}$ mol/m², com e sem pré-aquecimento a 105° C por 120 min.

Descrição Detalhada da Invenção

019. A composição de borracha descrita nesta invenção inclui uma sílica precipitada revestida por cadeias de oligômeros polidiênicos parcialmente epoxidados, ligadas quimicamente e de forma direta à sua superfície, sem a presença de silanos. Os vulcanizados obtidos a partir destes compostos são aplicáveis a componentes de pneus, particularmente a bandas de rodagem.

020. As sílicas utilizadas neste invento, as quais são revestidas por cadeias poliméricas quimicamente ligadas à superfície, podem incluir as dos tipos pirogênica e precipitada, embora as sílicas precipitadas sejam as preferidas. As sílicas precipitadas são aquelas obtidas a partir da acidificação de um silicato metálico solúvel, como por exemplo, o silicato de sódio. Tais sílicas podem ser utilizadas *in natura* ou serem previamente desidratadas, sendo caracterizadas, por exemplo, por apresentarem uma superfície específica BET, S_{BET} , medida por adsorção de nitrogênio gasoso a 77K, preferivelmente no intervalo de 100 a 250 m²/g. O método de medida da superfície específica total BET é reportado no *Journal of the American Chemical Society*, Volume 60, página 304 (1930). A superfície específica externa, S_{ext} , a qual pode ser definida como a diferença entre S_{BET} e a superfície específica ocupada pelos microporos (diâmetro inferior a 2 nm), é a superfície acessível ao polímero. Sílicas úteis devem apresentar S_{ext} preferivelmente no intervalo de 70 a 250 m²/g. A superfície específica externa pode ser obtida a partir do método *t-plot*, no qual a isoterma de adsorção de N₂ do material estudado, a 77K, é comparada com uma curva de referência obtida a partir de dados de muitos adsorventes não porosos, de características superficiais similares à da amostra microporosa testada. O método *t-plot* e a equação de Lippens e de Boer, utilizada como curva de referência no presente invento, são reportados no *Journal of Catalysis*, Volume 4, página 319 (1965). Várias sílicas precipitadas comercialmente disponíveis podem ser utilizadas neste invento. Alguns exemplos incluem, mas não estão

limitados a, sílicas Zeosil 1165MP e 175GR Plus (Rhodia), Ultrasil VN2 e VN3 (Evonik) e Zeopol 8715 e 8745 (Huber).

021. As cadeias poliméricas, as quais constituem o revestimento dos agregados de sílica no presente invento, incluem oligômeros polidiênicos parcialmente epoxidados, com terminações de cadeia hidroxiladas ou não, de massa molar entre 500 e 60.000 g/mol e grau de epoxidação de 1 a 40 mol%. Exemplos de tais oligômeros epoxidados, hidroxilados ou não, incluem o polibutadieno, poliisopreno, poli(isobutileno-co-isopreno), poli(estireno-co-butadieno), poli(estireno-co-isopreno), poli(isopreno-co-butadieno), e poli(estireno-co-butadieno-co-isopreno).

022. O processo de epoxidação utilizado para produzir os oligômeros epoxidados não é crítico. Qualquer processo de epoxidação convencional pode ser empregado, incluindo a epoxidação com perácidos, como os ácidos perfórmico ou peracético. Além disso, os polímeros epoxidados de baixa massa molar comercialmente disponíveis podem ser utilizados na presente invenção, como por exemplo, os polibutadienos líquidos Poly bd 600E e Poly bd 605E (Cray Valley), os quais possuem hidroxilas terminais, massa molar 1.300 g/mol e graus de epoxidação na faixa de 11-14 e 17-22 mol%, respectivamente.

023. O método para a obtenção de agregados de sílica revestida consiste em fazer reagir, no estado sólido, a sílica e o oligômero epoxidado (borracha líquida epoxidada). Por reação no estado sólido entende-se o método pelo qual a reação é conduzida sem a presença de solventes. De forma mais específica, a sílica precipitada comercial é misturada mecanicamente com uma borracha líquida epoxidada e o material obtido, na forma de pó impregnado, é submetido a um tratamento térmico para que ocorra a reação (cura) total ou parcial dos anéis oxiranos do polímero com os grupos silanóis presentes na superfície da sílica. No caso de cura parcial, a reação é completada durante o processo de produção do composto de borracha em câmara de mistura ou extrusora reativa, em um processo denominado mistura reativa.

024. A mistura mecânica entre a sílica precipitada e o oligômero epoxidado pode ser efetuada através de processos e equipamentos de uso comum na

indústria. Alguns exemplos incluem moinhos de bolas, para misturas em regime de batelada, e extrusoras reativas, para processos contínuos. As condições de processo adotadas dependem do tipo e características do equipamento utilizado, devendo-se fazer a escolha de forma a obter o melhor balanço entre o requerido grau de homogeneidade da mistura e a resultante degradação termo-mecânica do polímero. A homogeneidade da mistura pode ser avaliada por análise termogravimétrica (TGA), submetendo amostras do pó impregnado a um programa de aquecimento a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera oxidante (ar), da temperatura ambiente até 750°C . A partir dos termogramas podem ser então quantificadas as frações de polímero e carga inorgânica presentes nas amostras.

025. A proporção entre oligômero epoxidado e sílica a serem misturados depende da superfície específica externa da sílica precipitada utilizada. Na *Figura 1* são apresentados como exemplos os termogramas de calorimetria diferencial exploratória (DSC) para a reação entre uma amostra de sílica Zeosil 1165MP ($S_{ext} = 113\text{ m}^2/\text{g}$) e um polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH, 5.000 g/mol) epoxidado a 8,8 mol%, a diversas proporções, dadas em μmol de grupos epóxido por m^2 de superfície externa. As medidas foram realizadas sob condições isotérmicas, a 170°C , sob fluxo de N_2 . É observado que na medida em que aumenta o teor de epóxido por unidade de área externa (Q_{epox}), a taxa de reação epóxido-silanol diminui e o seu início (*onset*) é progressivamente retardado. Este efeito pode ser atribuído à redução da acessibilidade dos grupos silanóis por efeitos difusionais e estéreos.

026. O calor de reação (ΔH) é um parâmetro de aproximação utilizado para monitorar o processo de cura, possibilitando determinar a razão estequiométrica do sistema reacional. A partir dos dados da *Figura 1*, são plotados na *Figura 2* os valores de Q_{epox} contra os respectivos calores de reação. A partir da curva de tendência traçada é possível obter, para o sistema estudado, uma estimativa para a relação estequiométrica epóxido/sílica ou ponto de saturação superficial da sílica com grupos epóxido: $9,0 \cdot 10^{-6}\text{ mol}/\text{m}^2$. Abaixo deste valor há um excesso de sílica na mistura, enquanto que valores

superiores resultam de um excesso de grupos epóxido presentes. Este valor também pode ser expresso como 5,4 átomos de oxigênio por nm^2 , o qual é coerente com o valor da constante físico-química de Zhuravlev, segundo a qual $4,9 \text{ OH/nm}^2$ é a densidade superficial máxima de grupos silanóis, independente da origem da sílica: *Colloids and Surfaces A*, Volume 173, página 1 (2000).

027. Assim, em uma forma de realização do presente invento, a proporção entre oligômero epoxidado e sílica a serem misturados para o preparo da sílica modificada superficialmente, inclui preferencialmente o intervalo de Q_{epox} de $4,0 \times 10^{-6}$ a $11,0 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$.

028. No presente invento, a ligação entre o polímero epoxidado e a partícula de sílica inclui ligações químicas covalentes, ocorrendo de forma direta, sem presença de agentes de acoplamento. Porém, podem estar presentes também interações físicas entre os grupos silanóis e siloxanos da carga com os grupos epóxido não reagidos e hidroxilas, resultantes da abertura dos anéis oxiranos.

029. A sílica precipitada comercial é misturada mecanicamente com uma borracha líquida epoxidada, de massa molar entre 500 e 60.000 g/mol (preferencial 2.000-50.000 g/mol) e grau de epoxidação de 1 a 40 mol% (preferencial 5-30 mol%), de forma que o teor de grupos epóxidos presentes por unidade de superfície externa de sílica inclua preferencialmente o intervalo de Q_{epox} de $4,0 \times 10^{-6}$ a $11,0 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$ (preferencial $6,0 \times 10^{-6}$ a $9,0 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$).

030. Em uma forma de realização, a mistura mecânica entre a borracha líquida epoxidada e a sílica, obtida através de processo de moagem em moinho de bolas por um tempo entre 2 e 30 min, a uma temperatura entre 10 e 50°C , é submetida a um tratamento térmico para que ocorra a reação (cura) total ou parcial dos anéis oxiranos do polímero com os grupos silanóis presentes na superfície da sílica. Tal tratamento térmico pode ser efetuado através de processos e equipamentos de uso comum na indústria. Alguns exemplos incluem, mas não estão limitados a, estufas com atmosfera controlada dos tipos câmara e contínuo. Em outra forma de realização, a mistura mecânica e

tratamento térmico podem ser realizados em uma única etapa, em extrusora reativa.

031. As condições para um elevado grau de conversão da reação de cura dependem, dentre outros fatores, da resistência do polímero à degradação térmica e de Q_{epox} , conforme ficou evidenciado na *Figura 1*. Entretanto, o tempo necessário para a cura da mistura sílica/oligômero epoxidado pode ser significativamente abreviado através da adoção de um procedimento de pré-aquecimento. Na *Figura 3*, por exemplo, é mostrado que o pré-tratamento a 105°C por 120 min de uma mistura de PBLH epoxidado e sílica, a um $Q_{epox} = 9,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2$, leva a uma redução de 70% no tempo necessário para 50% de conversão. Também se observa que não há alteração apreciável no calor de reação com o pré-tratamento, de onde se pode concluir que a abreviação do tempo de cura observada após o pré-aquecimento pode ser explicada em termos da melhoria no contato carga/polímero (molhabilidade), facilitada pela eliminação de boa parte da água fisicamente adsorvida à superfície da sílica.

032. Preferentemente, a mistura sílica/oligômero epoxidado é submetida a um pré-tratamento quando os processos de mistura/cura não ocorrerem em uma única fase (mistura reativa). Em uma ou mais formas de realização, a mistura é aquecida por cerca de 10 a 300 min, a temperaturas de 60 a 120°C .

033. A cura completa da mistura sílica/oligômero epoxidado, antes de a mesma ser utilizada em compostos de borracha, pode ser inconveniente ou mesmo não ser possível, principalmente no caso em que a mistura é feita em moinho e o pó impregnado é aquecido em estufa. O procedimento de cura da mistura envolve, preferencialmente, o aquecimento da mesma a temperaturas de cerca de 140 a 180°C , por um tempo compreendido no intervalo de 4 a 60 min. Equipamentos capazes de operar sob vácuo ou atmosfera inerte são preferidos, mas não imprescindíveis à realização do procedimento.

034. No caso de cura parcial, a reação pode ser completada durante o processo de produção do composto de borracha, em câmara de mistura ou extrusora reativa. Quando o composto for produzido em câmara de mistura (misturador interno), o complemento da cura pode ser realizado como

tratamento térmico em uma segunda fase (repasso), após a dispersão da carga. As condições de processo podem variar de acordo com o equipamento utilizado, mas é preferível adotar, nesta fase, condições que proporcionem uma temperatura do composto na faixa de 120 a 185° C por um tempo suficiente ao complemento da cura, que em geral é facilmente monitorável a partir da curva de torque.

035. A sílica modificada superficialmente de que trata esta invenção encontra utilidade como carga reforçante no preparo de compostos de borracha destinados ao emprego em bandas de rodagens de pneus, particularmente, mas também pode aplicada a outros elementos, como emborrachamento têxtil, enchimento de talão, folhetas, flancos e subestrados. A sílica modificada superficialmente pode ser utilizada em substituição ou em adição às cargas de reforço tradicionais utilizadas em pneumáticos, como o negro-de-fumo, sílica precipitada pré-silanizada, sílica precipitada silanizada *in situ* e sílica não silanizada.

036. A sílica modificada superficialmente de que trata a presente invenção é utilizada em formulações de bandas de rodagem que incluem cerca de 1 a 150 partes em massa de sílica para 100 partes em massa de borracha (1 – 150 phr). Em tais formulações, ao menos 2% em massa da sílica empregada consiste da sílica modificada superficialmente desta invenção, onde este percentual em massa não inclui a massa de polímero ligado ao agregado de sílica.

037. As composições elastoméricas vulcanizáveis incluem um ou mais polímeros, os quais, virtualmente, podem ser qualquer tipo de polímero borrachoso (elastômero). O elastômero, por exemplo, pode ser borracha natural (NR), borracha de poliisopreno sintético (IR), borracha de polibutadieno (BR), borracha de butadieno-isopreno (IBR), borracha de butadieno-estireno (SBR), borracha de isopreno-estireno (SIR), borracha de butadieno-isopreno-estireno (SIBR), borracha de isobutileno-isopreno (IIR), borracha de etileno-propileno-dieno (EPDM), ou outros tipos de borrachas polidiênicas convencionais.

038. Opcionalmente, a sílica modificada superficialmente deste invento pode ser utilizada em adição a outras cargas, selecionadas de um grupo consistindo de negro-de-fumo, sílica não modificada, sílica pré-silanizada e misturas destas, em quantidades que podem variar de 1 a 150 phr (partes por 100 partes em massa de borracha).

039. Quando a sílica modificada superficialmente for utilizada em adição à sílica não modificada, a adição de um agente de acoplamento pode ser necessária. Tais agentes incluem os agentes de acoplamento bifuncionais, os quais possuem um grupo capaz de reagir ou interagir com a sílica (como o grupo silil, por exemplo), e outro capaz de reagir ou interagir com o elastômero (como o enxofre e grupos mercapto e amino, por exemplo). Exemplos de agentes de acoplamento para a sílica incluem os bis(trialcoxissililorgano) polissulfetos, mercaptossilanos e mercaptossilanos bloqueados. Os agentes de acoplamento podem ser utilizados em quantidades variando de 0,5 a 15% em massa em relação à quantidade de sílica não modificada empregada na formulação.

040. Ainda no caso em que sílica não modificada for utilizada, agentes auxiliares de processo para a sílica podem ser utilizados alternativamente ao uso de agentes de acoplamento. Tais agentes têm a função de blindar as partículas da carga, prevenindo a floculação e melhorando as características de processabilidade em geral. Os auxiliares de processo para a sílica incluem os silanos monofuncionais, que podem reagir quimicamente com os grupos silanóis, mas não com a borracha, e os agentes de blindagem, que apenas interagem fisicamente com a superfície da sílica. Exemplos de auxiliares de processo para a sílica incluem os glicóis, alquil alcoxissilanos, ésteres de ácidos graxos de açúcares e ácidos graxos epoxidados. Estes agentes podem estar presentes em quantidades variando de 0,1 a 20% em massa em relação à quantidade de sílica não modificada empregada na formulação.

041. Os sistemas de cura a base de enxofre são preferidos, ainda que não haja limitações ao emprego de uma variedade de outros sistemas, incluindo os peroxídicos. Exemplos de agentes de vulcanização a base de enxofre incluem

o enxofre elementar ou agentes doadores de enxofre. A quantidade empregada de agente de cura depende do tipo de borracha e tipo de agente vulcanizante, mas geralmente fica situada entre 0,1 e 5 phr. No caso de sistemas de cura com enxofre, também não há limitações em relação ao uso de aceleradores de vulcanização. Exemplos incluem o 2-mercaptobenzotiazol (MBT), dissulfeto de 2,2-dibenzotiazol (MBTS), N-cicloexil-2-benzotiazolsulfenamida (CBS), N-*terc*-butil-benzotiazol-2-sulfenamida (TBBS) e 1,3-difenilguanidina (DPG). A quantidade utilizada de acelerador pode variar de 0,1 a 5 phr.

042. A formulação também pode incluir outros ingredientes, como os ativadores da vulcanização óxido de zinco e ácido esteárico, óleos plastificantes e auxiliares de processo, agentes inibidores de pré-vulcanização, agentes de proteção como ceras, antioxidantes e antiozonantes, peptizantes e resinas reforçantes e adesivantes. Os aditivos em geral, utilizados em formulações de borracha, bem como as técnicas de produção destes compostos, são encontrados em várias publicações, como em *Rodgers-Waddel, The Science of Rubber Compounding, in Science and Technology of Rubber* (3ª Ed. 2005).

043. O composto de borracha vulcanizável da presente invenção pode ser preparado pelos métodos convencionais.

044. Em uma ou mais formas de realização, o composto é preparado em um processo constituído de duas ou mais fases. A fase inicial de preparação (*masterbatch*) preferencialmente envolve a adição de borrachas, sílica modificada superficialmente e outros ingredientes, com exceção dos agentes de cura e aceleradores, os quais são adicionados na fase final a fim de evitar a pré-vulcanização do composto. O processo também pode contemplar uma ou mais fases intermediárias, com a finalidade de proceder ao tratamento térmico do *masterbatch* para completar a reação de cura epóxi-silanol ou reação de silanização, e/ou completar a adição de ingredientes diversos, com exceção dos agentes de cura e acelerantes.

045. Na fase inicial, as condições de processo devem ser controladas de forma a manter a temperatura do composto no intervalo de 25 a 180° C,

quando a formulação não contiver silanos bifuncionais, e no intervalo de 25 a 165° C quando estes silanos estiverem presentes. Estas condições devem ser mantidas pelo tempo necessário à obtenção de uma adequada dispersão da carga na borracha. A ordem de adição dos ingredientes não é crítica.

046. Em outra forma de realização, as borrachas são adicionadas primeiro e então todos os demais ingredientes são adicionados de uma única vez.

047. Em outra forma de realização, a carga é adicionada em duas ou mais etapas. Depois de concluído o ciclo de mistura, o composto é descarregado e deixado resfriar a uma temperatura inferior a 80° C por um tempo compreendido no intervalo entre 30 minutos e 48 horas.

048. No caso de serem adotadas fases intermediárias, o composto da primeira fase retorna ao mesmo ou outro misturador para a incorporação de ingredientes adicionais e/ou para receber um tratamento térmico através de um repasse. O tratamento térmico do *masterbatch* contendo silano bifuncional ocorre através do controle das condições de processo de forma a manter a temperatura do composto no intervalo de 120 a 165° C por um tempo necessário a obter um adequado rendimento da reação de silanização, tipicamente entre 1 e 10 minutos. Para o *masterbatch* carregado com a sílica modificada superficialmente de que trata este invento, a temperatura do composto é mantida no intervalo de 120 a 185° C pelo tempo necessário à complementação da reação entre os grupos epóxido e silanóis, tipicamente no intervalo de 1 a 15 minutos, e identificável pelo comportamento da curva de torque. Depois de concluído o ciclo de mistura, o composto é descarregado e deixado resfriar a uma temperatura inferior a 80° C por um tempo compreendido no intervalo entre 30 minutos e 48 horas.

049. Na fase final de mistura, a composição inicial ou intermediária recebe a adição de agentes de cura e acelerantes.

050. Em uma forma de realização, a fase final de mistura envolve um ou mais *masterbatches* contendo apenas a sílica modificada superficialmente do presente invento.

051. Em outra forma de realização, a fase final de mistura envolve ao menos um *masterbatch* contendo a sílica modificada do presente invento e ao menos um *masterbatch* contendo sílica silanizada.

052. As condições de mistura podem ser controladas para que a temperatura do composto seja mantida no intervalo de 40 a 120° C pelo tempo necessário à obtenção de uma adequada qualidade de mistura.

Exemplos

053. O presente invento é ilustrado pelos exemplos a seguir, os quais são meramente ilustrativos, não devendo ser considerados como limitantes ao escopo da invenção ou à maneira como a mesma pode ser praticada.

Exemplos 1-6

054. Os oligômeros epoxidados utilizados para a modificação superficial da sílica, polibutadieno líquido hidroxilado epoxidado (EpPBLH) e polibutadieno líquido epoxidado (EpPBL), foram produzidos em nosso laboratório a partir de amostras comercialmente disponíveis de polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH, de Petroflex) e polibutadieno líquido (LBR-300, LBR-305 e LBR-307, de Kuraray). O procedimento adotado é uma adaptação da técnica descrita por Jacobi *et al.* em *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, Volume 57, página 82 (2004).

055. A um balão de 500 mL são adicionados 120 g de polímero líquido, 50 mL de tolueno, utilizado como solvente, e 3 gotas do surfactante polietilenoglicol-sorbitan-monolaurato (Tween 20). A solução é então aquecida a 50° C, sob agitação mecânica a 385 rpm e fluxo de N₂. Uma vez atingido o equilíbrio térmico, adiciona-se, com o auxílio de um funil dosador, uma quantidade de ácido fórmico a 85% equivalente a 1 mol para cada mol de unidades diênicas a ser modificada. Decorridos 15 min necessários à homogeneização da mistura, inicia-se a adição lenta, gota a gota, de uma solução de peróxido de hidrogênio a 30% (v/v), em quantidade equivalente a aproximadamente 1 mol para cada mol de ácido fórmico adicionado. Decorrido o tempo reacional de 6 horas, a mistura é resfriada. Sob agitação, adiciona-se uma solução de carbonato de sódio a 5% até a completa neutralização do

ácido, identificada com papel indicador universal. Em seguida, são adicionadas sucessivas porções de água destilada ainda sob agitação, visando a remoção dos sais formados e eventuais resíduos de peróxido. A solução polimérica é então separada da fase aquosa em funil de separação e seca sob vácuo em placa de Petri até peso constante. Na *Tabela 1* são detalhadas as quantidades de reagentes utilizadas e características dos polímeros comerciais e modificados. Os polímeros líquidos foram caracterizados quanto ao grau de epoxidação por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-¹H), enquanto que a quantificação dos isômeros configuracionais foi feita por FTIR através da técnica de filme líquido sobre KBR, a qual é fundamentada no trabalho de Haslam *et al.* em *Identification and Analysis of Plastics* (1981).

Tabela 1

Exemplo	Matéria-Prima			Cond. Reacional		Características do Produto			
	Polímero	Produtor	Mn (kg/mol)	HCOOH 85% (mL)	H ₂ O ₂ 30% (mL)	1,4-trans (mol%)	1,4-cis (mol%)	1,2-vinil (mol%)	Epóxido (mol%)
1	PBLH	Petroflex	5	11,5	20,0	48	22	22	8
2	PBLH	Petroflex	5	23,0	40,0	47	16	20	17
3	PBLH	Petroflex	5	34,5	60,0	42	12	20	26
4	LBR-307	Kuraray	8	11,5	20,0	20	57	16	8
5	LBR-305	Kuraray	26	11,5	20,0	19	61	14	6
6	LBR-300	Kuraray	44	11,5	20,0	18	60	14	9

Exemplos 7-13

056. O procedimento de mistura mecânica da sílica comercial Zeosil 1165MP com os oligômeros epoxidados dos exemplos 1 a 6 foi realizado em um moinho de bolas da marca Servitech, modelo CT-242, com jarros em alta alumina de 1000 mL e 120 bolas de porcelana (76 bolas de 12 mm e 44 bolas de 20 mm). Os ingredientes foram misturados à temperatura ambiente durante 5 min e, em seguida, as misturas foram pré-aquecidas a 105° C por 60 min em uma estufa da marca Selecta, modelo Vaciotem-TV. Após resfriamento das misturas a temperatura ambiente, as mesmas foram submetidas a um novo aquecimento, a 170° C por 8 min. O procedimento foi realizado sob vácuo para os exemplos 7

a 10, e sob atmosfera ambiente para os exemplos 11 a 13. Na *Tabela 2* são apresentados exemplos de composições de sílicas impregnadas com o PBLH não modificado e com os polímeros líquidos exemplificados na *Tabela 1*.

Tabela 2

Exemplo	Polímero	Massa de Polímero (g)	Massa de Sílica (g)	Q_{epox} (mol/m ²)	Saturação* Superficial (%)
7	PBLH	37,84	62,16	—	—
8	Exemplo 1	37,84	62,16	8,0E-06	88,7
9	Exemplo 2	23,08	76,92	8,0E-06	88,4
10	Exemplo 3	16,67	83,33	7,9E-06	88,2
11	Exemplo 4	37,84	62,16	7,4E-06	82,4
12	Exemplo 5	37,84	62,16	6,4E-06	70,7
13	Exemplo 6	37,84	62,16	8,5E-06	94,0

*Considerando um teor de grupos epóxido necessário à saturação de 9,0E-06 mol/m².

Exemplos 14-22

057. As sílicas modificadas superficialmente com oligômeros epoxidados, dos exemplos 8 a 13 foram empregadas em compostos típicos para bandas de rodagem de pneus para uso em automóveis de passeio. As formulações são apresentadas na *Tabela 3*. Mais especificamente, as sílicas modificadas superficialmente dos exemplos 8 a 13 foram incorporadas nas formulações dos exemplos 17 a 22. A sílica não tratada foi incorporada nas formulações de controle dos exemplos 14 e 15, e a mistura sílica/PBLH do Exemplo 7 foi incorporada na formulação de controle do Exemplo 16.

058. As misturas foram preparadas em triplicata, em três fases:

- 1) Fase inicial: Realizada em um misturador interno Haake PolyLab, com capacidade total de 69 cm³. A temperatura da câmara de mistura foi regulada para 60° C, a velocidade dos rotores foi mantida em 60 rpm e o fator de enchimento adotado foi de 70% (adição de um volume de ingredientes totalizando 48,3 cm³). Nesta fase, foram adicionados todos os ingredientes da formulação. No instante inicial (t = 0 min)

foram adicionadas as borrachas. Após 1,5 min de mastigação, foi adicionada 50% da sílica da formulação, modificada ou não. O restante dos ingredientes, com exceção dos agentes de cura, foi adicionado quando o tempo de mistura alcançou 4,5 min. A mistura prosseguiu até completar o tempo de 10 min, quando o composto foi descarregado e deixado resfriar à temperatura ambiente;

- 2) Fase intermediária (repasso): Após um tempo de descanso de aproximadamente 6 horas, o composto da fase inicial retornou à câmara de mistura do Haake PolyLab para ser submetido a um tratamento térmico com o objetivo de completar a reação de silanização ou a reação entre os grupos silanóis e os anéis oxiranos da sílica modificada deste invento. Nesta fase, a temperatura da câmara de mistura foi regulada para 120° C e a velocidade dos rotores para 85 rpm, sendo mantido o fator de enchimento de 70%. Os tempos de tratamento variaram para cada formulação, sendo dados na *Tabela 3*. Depois de descarregado, o composto foi deixado resfriar a temperatura ambiente e repousar por 6 horas antes de seguir à fase final;
- 3) Fase final: Nesta fase, os *masterbatches* tratados termicamente durante o repasse foram misturados ao enxofre e acelerantes em um misturador aberto de cilindros da marca Cope, modelo MAC 350 2V, a 60° C durante 6 min.

Tabela 3

	Exemplo N° (phr)								
	14	15	16	17	18	19	20	21	22
cis-BR ⁽¹⁾	41	41	25	25	33	36	25	25	25
SSBR ⁽²⁾	95	95	59	59	77	83	59	59	59
Sílica Exemplo 7	—	—	100	—	—	—	—	—	—
Sílica Exemplo 8	—	—	—	100	—	—	—	—	—
Sílica Exemplo 9	—	—	—	—	81	—	—	—	—
Sílica Exemplo 10	—	—	—	—	—	75	—	—	—
Sílica Exemplo 11	—	—	—	—	—	—	100	—	—
Sílica Exemplo 12	—	—	—	—	—	—	—	100	—
Sílica Exemplo 13	—	—	—	—	—	—	—	—	100
Sílica não tratada	62	62	—	—	—	—	—	—	—
Silano TESPT	—	5,0	—	—	—	—	—	—	—
ZnO	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1
Ácido Esteárico	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
TMQ ⁽³⁾	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
6PPD ⁽⁴⁾	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
Total Fase 1	207,5	212,5	193,6	193,6	200,7	203,2	193,6	193,6	193,6
Energia (kJ/g)	70 ± 3	68 ± 2	41 ± 2	46 ± 0	50 ± 1	58 ± 2	44 ± 1	60 ± 0	63 ± 1
Temperatura (°C)	110 ± 2	101 ± 2	92 ± 1	104 ± 0	111 ± 1	107 ± 1	99 ± 1	103 ± 0	102 ± 1
Repasso:									
Master Fase 1	207,5	212,5	193,6	193,6	200,7	203,2	193,6	193,6	193,6
Tempo (min)	6,0	6,0	6,0	8,0	10,0	10,0	9,0	3,0	5,0
Temperatura (°C)	160 ± 0	150 ± 1	137 ± 0	155 ± 1	158 ± 0	158 ± 0	148 ± 1	148 ± 1	158 ± 1
Fase Final:									
Master Repasse	207,5	212,5	193,6	193,6	200,7	203,2	193,6	193,6	193,6
Enxofre	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9
CBS ⁽⁵⁾	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4
Total	212,7	217,8	198,9	198,9	206,0	208,5	198,9	198,9	198,9

(1) Teor de unidades 1,4-cis > 97%

(2) Teor de unidades estirênicas = 25%; vinil = 63%; óleo TDAE = 37,5 phr

(3) Polímero de 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (antioxidante)

(4) N-1,3-dimetil-butil-N'-fenil-p-fenilenodiamina (antioxidante/antiozonante)

(5) N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (acelerante)

059. A energia necessária para a dispersão da carga modificada nos exemplos 17 a 22 foi de 7 a 32% inferior à empregada para o composto silanizado do Exemplo 15. Provavelmente, a baixa energia de mistura apresentada pelo composto contendo sílica impregnada com PBLH (Exemplo 16) seja mero efeito plastificante, uma vez que, supostamente, este oligômero não reage quimicamente com a sílica.

060. Os compostos finais obtidos foram submetidos a ensaios de reometria segundo a norma ASTM D 5289. Foi utilizado um reômetro do tipo MDR (reômetro de cavidade oscilante), marca Alpha Technologies e modelo MDR 2000. Os ensaios foram realizados a 170° C, com amplitude de oscilação de ± 0,5°.

061. As viscosidades Mooney dos compostos (ASTM D 1646) foram medidas em um viscosímetro Alpha Technologies, modelo MV 2000, operando com rotor do tipo grande (L) a 100° C. Foram utilizados tempos de pré-aquecimento de 1 minuto e de movimento do rotor de 4 minutos. Os resultados são dados em termos de unidades Mooney, UM.

062. Os compostos foram vulcanizados na forma de discos de 4 mm de espessura e 70 mm de diâmetro a um tempo equivalente a 90% de cura (t_{90}), previamente determinado por reometria, em uma prensa hidráulica de 4 platôs marca Copè, modelo PH C355-4, a 70 kgf/cm² e 170° C.

063. As medidas de tensão-deformação dos compostos vulcanizados foram realizadas em uma máquina de ensaios da marca EMIC, modelo DL 2000, equipada com célula de carga de 500 N. Os corpos de prova em forma de anéis, preparados segundo a norma UNI 6065, são deformados uniaxialmente até a ruptura, a velocidade de 500 mm/min.

064. As medidas de resistência à abrasão dos compostos vulcanizados foram realizadas em um equipamento da marca Maqtest, conforme norma ISO 4649.

065. As medidas da dependência do módulo elástico de cisalhamento no nível de deformação dinâmica (efeito Payne) foram realizadas em um aparelho de teste reológico mecânico-dinâmico do tipo RPA, da marca Alpha Technologies, modelo RPA 2000, no modo varredura de deformação. As análises no estado cru (não vulcanizado) foram realizadas a 100° C e frequência de 0,100 Hz, para deformações de 1,4 a 1255,5%. Para as análises no estado vulcanizado as amostras foram curadas no próprio equipamento, a 170° C, por tempo equivalente ao t_{90} e sem deformação. Após, a temperatura foi reduzida para 100° C e a amostra foi mantida por 6 min na mesma, ainda sem deformação.

066. Decorrido esse tempo, a deformação foi varrida de 0,28 a 150%, a uma frequência de 0,100 Hz.

067. As propriedades dinâmico-mecânicas dos compostos vulcanizados foram medidas em um equipamento da marca Gabo, modelo Eplexor 150N, modo alongamento, com corpos-de-prova medindo 5 x 2 x 30 mm (preparados

a partir dos discos que sobraram dos cortes dos anéis). A deformação dinâmica foi variada de 0,05 a 5%, sendo mantidos constantes a frequência em 10 Hz e a deformação estática em 15%. Os experimentos foram realizados a temperaturas constantes de 0, 23, e 70° C.

068. Os resultados dos testes físicos, a que foram submetidos os compostos crus e vulcanizados, são apresentados na *Tabela 4*.

069. Para os exemplos 18 a 22, principalmente, as características da cinética de vulcanização são similares ou melhores em relação aos compostos de referência (exemplos 14 a 16), dado os mais altos tempos de incubação e velocidades máximas de cura, e os mais baixos tempos ótimos de cura (*t₉₀*).

070. A exceção do Exemplo 22, cujo oligômero utilizado na modificação superficial da sílica tem mais alta massa molar, as viscosidades Mooney dos compostos foram similares ou inferiores à do composto de referência silanizado (Exemplo 15), indicando boas características de processabilidade.

071. Os exemplos dados ilustram que as propriedades tensão-deformação e de abrasão DIN podem ser controladas através da escolha adequada da massa molar, microestrutura e grau de epoxidação do oligômero empregado na modificação da sílica.

072. A eficiente interação polímero-carga dos compostos contendo sílica modificada com oligômeros epoxidados é ilustrada pelo baixo efeito Payne ($\Delta G'$) apresentado, em comparação com os compostos de referência contendo sílica não modificada (Exemplo 14) ou impregnada com PBLH (Exemplo 16). Na comparação com o composto de referência silanizado (Exemplo 15), entretanto, a tendência é de que o efeito Payne seja superior, dado que o alto grau de imobilização dos segmentos de cadeia do oligômero epoxidado na superfície da sílica pode levar à formação de uma camada de revestimento vítreo (*rubber shell*). Isto resultaria na diminuição da distância média entre os agregados revestidos, e, portanto no aumento da interação agregado-agregado.

073. Pelos motivos acima, também os valores de $\tan\delta$ a 70° C são mais elevados para os compostos contendo a sílica modificada deste invento, em

comparação com a referência silanizada. Porém, os exemplos 17 a 19 ilustram que o aumento no grau de epoxidação do oligômero (mantendo o teor de grupos funcionais por unidade de superfície) pode levar a uma expressiva redução na $\tan\delta$ a 70° C, e, portanto, melhoria na propriedade de resistência ao rolamento do pneu. Os mais elevados valores de $\tan\delta$ a 23° C e módulo elástico (E') a alta e baixa temperatura, em relação à referência do Exemplo 15, são indicativos de excelentes características de aderência em pista molhada e dirigibilidade em condições de difícil controle (*hard handling*), respectivamente.

Tabela 4

		Exemplo N°								
		14	15	16	17	18	19	20	21	22
Reometria	Veloc. Máx. Cura [dN.m/min]	5,69	7,04	1,85	5,85	8,84	10,03	8,00	8,00	9,20
	Tempo de Incubação [min]	1,10	2,74	1,39	2,37	3,20	3,61	3,29	2,80	2,78
	t90 [min]	11,68	5,96	17,66	5,62	5,29	5,64	5,88	4,79	4,86
	MH-ML [dN.m]	19,68	15,53	9,70	13,43	17,59	18,57	8,31	14,83	16,42
Viscosidade Mooney [UM]		136	75	79	72	79	76	36	77	94
Payne	$\Delta G'$, cru ⁽¹⁾ [MPa]	1,05	0,19	0,98	0,27	0,28	0,29	0,10	0,30	0,37
	$\Delta G'$, vulcanizado ⁽²⁾ [MPa]	2,90	1,01	—	1,49	1,80	1,70	1,23	2,02	1,91
Abrasão DIN [mm ³ /40 m]		124	79	230	154	140	127	259	117	112
Tensão-Deform.	Tensão 100% Along. [MPa]	1,54	1,58	0,64	1,44	1,42	1,57	1,08	2,36	2,77
	Tensão 300% Along. [MPa]	5,09	7,28	1,17	4,05	4,24	5,32	2,91	6,74	8,53
	Tensão Ruptura [MPa]	12,0	15,5	7,3	12,7	15,1	14,6	11,5	10,2	9,1
	Alongamento Ruptura [%]	600	524	1101	753	758	679	855	482	319
Prop. Dinâmicas	E' , 23°C [MPa]	7,11	4,55	4,57	6,17	6,33	6,75	3,88	7,22	7,50
	$\tan\delta$, 23°C	0,171	0,133	0,228	0,190	0,162	0,176	0,199	0,191	0,172
	E' , 70°C [MPa]	5,85	4,38	3,26	4,95	5,41	5,33	3,09	4,81	5,97
	$\tan\delta$, 70°C	0,112	0,060	0,166	0,138	0,115	0,105	0,135	0,144	0,135

(1) $\Delta G'$, cru = $G'_{1,4\%} - G'_{1255,5\%}$

(2) $\Delta G'$, vulcanizado = $G'_{0,28\%} - G'_{150\%}$

Exemplos 23-24

074. Os exemplos 23 e 24 ilustram a utilização da sílica modificada superficialmente deste invento em substituição parcial à sílica silanizada da tecnologia convencional. Os compostos de segunda fase (repassé) dos exemplos 15 e 19 foram adicionados em diferentes proporções na fase final de mistura, conforme indicado na *Tabela 5*. Os resultados dos testes físicos são apresentados na *Tabela 6*.

Tabela 5

	Exemplo N° (phr)			
	15	23	24	19
Fase Final:				
Master Repasse Ex. 15	212,5	142,4	70,1	—
Master Repasse Ex. 19	—	67,0	136,1	203,2
Enxofre	1,9	1,9	1,9	1,9
CBS	3,4	3,4	3,4	3,4
Total	217,8	214,7	211,5	208,5

Tabela 6

		Exemplo N°				
		14	15	23	24	19
Reometria	Veloc. Máx. Cura [dN.m/min]	5,69	7,04	7,75	9,35	10,03
	Tempo de Incubação [min]	1,10	2,74	2,92	3,23	3,61
	t ₉₀ [min]	11,68	5,96	5,53	5,80	5,64
	MH-ML [dN.m]	19,68	15,53	17,31	18,70	18,57
Viscosidade Mooney [UM]		136	75	74	72	76
$\Delta G'$, cru ⁽¹⁾ [MPa]		1,05	0,19	0,18	0,22	0,29
Abrasão DIN [mm ³ /40 m]		124	79	111	133	127
Tensão-Deform.	Tensão 100% Along. [MPa]	1,54	1,58	1,46	1,46	1,57
	Tensão 300% Along. [MPa]	5,09	7,28	5,69	5,04	5,32
	Tensão Ruptura [MPa]	12,0	15,5	15,1	16,0	14,6
	Alongamento Ruptura [%]	600	524	610	695	679
Prop. Dinâmicas	E', 23°C [MPa]	7,11	4,55	6,00	6,45	6,75
	tan δ , 23°C	0,171	0,133	0,167	0,182	0,176
	E', 70°C [MPa]	5,85	4,38	5,01	5,23	5,33
	tan δ , 70°C	0,112	0,060	0,089	0,100	0,105

(1) $\Delta G'$, cru = $G'_{1,4\%} - G'_{1255,5\%}$

075. O composto do Exemplo 23, contendo 33% da sílica modificada superficialmente do Exemplo 10, e 67% de sílica silanizada da tecnologia convencional, continuou apresentando excelentes características de cura, processabilidade similar à do composto silanizado e mais elevados valores de $\tan\delta$ a 23° C e módulo elástico a alta e baixa temperatura. Além disso, os

valores de abrasão e $\tan\delta$ a 70° C puderam ser reduzidos consideravelmente em relação ao composto contendo 100% de sílica modificada (Exemplo 19). Este exemplo ilustra que é possível obter uma melhoria considerável no requisito "segurança" do pneu (aderência no molhado, *hard handling*), minimizando a perda em resistência à abrasão (durabilidade) e o aumento na resistência ao rolamento (consumo de combustível).

076. Várias modificações e alterações que não se afastem do âmbito e essência do presente invento serão evidentes para os peritos na arte. Esta invenção não está limitada às formas de realização ilustrativas aqui apresentadas.

Reivindicações

1. COMPOSTOS DE BORRACHA CONTENDO SÍLICA MODIFICADA SUPERFICIALMENTE COM OLIGÔMEROS EPOXIDADOS VIA REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO, **caracterizados por** EMPREGAR:

a) 100 partes em massa de ao menos uma borracha contendo insaturações olefínicas; e

b) 1 a 150 partes em massa de sílica para 100 partes em massa de borracha (1 – 150 phr), sendo que ao menos 2% em massa da sílica empregada consiste da sílica modificada superficialmente desta invenção, onde este percentual em massa não inclui a massa de polímero ligado ao agregado de sílica.

2. COMPOSTOS DE BORRACHA CONTENDO SÍLICA MODIFICADA SUPERFICIALMENTE COM OLIGÔMEROS EPOXIDADOS VIA REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO DE ACORDO COM A REIVINDICAÇÃO 1, **caracterizados pela** sílica modificada superficialmente consistir de agregados de sílica revestidos por cadeias poliméricas, as quais incluem oligômeros polidiênicos parcialmente epoxidados (borracha líquida epoxidada), com terminações de cadeia hidroxiladas ou não, de massa molar entre 500 e 60.000 g/mol e grau de epoxidação de 1 a 40 mol%, ligados quimicamente e de forma direta à superfície da sílica, sem a presença de silanos.

3. COMPOSTOS DE BORRACHA CONTENDO SÍLICA MODIFICADA SUPERFICIALMENTE COM OLIGÔMEROS EPOXIDADOS VIA REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO DE ACORDO COM A REIVINDICAÇÃO 2, **caracterizados pela** sílica a ser modificada ser selecionada de um grupo consistindo de sílicas pirogênicas e precipitadas, de superfície específica BET entre 100 e 250 m²/g e superfície específica externa entre 70 e 250 m²/g.

4. COMPOSTOS DE BORRACHA CONTENDO SÍLICA MODIFICADA SUPERFICIALMENTE COM OLIGÔMEROS EPOXIDADOS VIA REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO DE ACORDO COM A AS REIVINDICAÇÕES 2-3, **caracterizados pela** sílica ser misturada mecanicamente com uma borracha líquida epoxidada de forma que o teor de

grupos epóxidos presentes, por unidade de superfície externa de sílica, inclua preferencialmente o intervalo de Q_{epox} de $4,0 \times 10^{-6}$ a $11,0 \times 10^{-6}$ mol/m².

5. COMPOSTOS DE BORRACHA CONTENDO SÍLICA MODIFICADA SUPERFICIALMENTE COM OLIGÔMEROS EPOXIDADOS VIA REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES 2-4, **caracterizados pela** mistura mecânica entre a borracha líquida epoxidada e a sílica dar-se no estado sólido, sem a presença de solventes, resultando em um pó impregnado que deve ser submetido a um tratamento para que ocorra a reação (cura) total ou parcial dos anéis oxiranos do polímero com os grupos silanóis presentes na superfície da sílica.

6. COMPOSTOS DE BORRACHA CONTENDO SÍLICA MODIFICADA SUPERFICIALMENTE COM OLIGÔMEROS EPOXIDADOS VIA REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO DE ACORDO COM A REIVINDICAÇÃO 2-5, **caracterizados pelos** processos de obtenção do pó impregnado (mistura sílica/oligômero epoxidado) e o seu tratamento térmico serem opcionalmente realizados em etapas distintas ou em uma única etapa (mistura reativa), sendo que em qualquer caso o tratamento empregado para que ocorra a reação total ou parcial envolve preferencialmente o aquecimento do pó impregnado a temperaturas no intervalo de 140 a 180° C, por um tempo compreendido no intervalo de 4 a 60 min.

7. COMPOSTOS DE BORRACHA CONTENDO SÍLICA MODIFICADA SUPERFICIALMENTE COM OLIGÔMEROS EPOXIDADOS VIA REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES 2-6, **caracterizados pelo** pó impregnado poder ser opcionalmente submetido a um pré-tratamento quando os processos de mistura e cura não ocorrerem em uma única fase (mistura reativa), cujas condições envolvem o aquecimento a temperaturas no intervalo de 60 a 120° C, por um tempo compreendido no intervalo de 10 a 300 min.

8. COMPOSTOS DE BORRACHA CONTENDO SÍLICA MODIFICADA SUPERFICIALMENTE COM OLIGÔMEROS EPOXIDADOS VIA REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES 1-7, **caracterizados por** no caso de haver cura parcial, a reação poder ser completada durante o processo de produção do composto de borracha, em câmara de mistura ou extrusora reativa, sendo o complemento da

cura realizado como tratamento térmico em uma segunda fase após a dispersão da carga.

9. COMPOSTOS DE BORRACHA CONTENDO SÍLICA MODIFICADA SUPERFICIALMENTE COM OLIGÔMEROS EPOXIDADOS VIA REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO DE ACORDO COM A REIVINDICAÇÃO 8, **caracterizados por** condições que proporcionem uma temperatura do composto na faixa de 120 a 185° C por um tempo suficiente ao complemento da cura, que em geral é facilmente monitorável a partir da curva de torque.

10. COMPOSTOS DE BORRACHA CONTENDO SÍLICA MODIFICADA SUPERFICIALMENTE COM OLIGÔMEROS EPOXIDADOS VIA REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO DE ACORDO COM AS REININDICAÇÕES 1-9, **caracterizados pelo** uso da sílica modificada incluir opcionalmente cargas adicionais, selecionadas de um grupo consistindo de negro-de-fumo, sílica não modificada, sílica pré-silanizada e misturas destas, em quantidades que podem variar de 1 a 150 phr (partes por 100 partes em massa de borracha).

11. COMPOSTOS DE BORRACHA CONTENDO SÍLICA MODIFICADA SUPERFICIALMENTE COM OLIGÔMEROS EPOXIDADOS VIA REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO DE ACORDO COM A REININDICAÇÃO 1-10, **caracterizados por** incluir opcionalmente o uso de agentes de acoplamento bifuncionais, silanos monofuncionais e outros auxiliares de processo, quando uma sílica não modificada for utilizada em adição à sílica modificada do invento.

12. COMPOSTOS DE BORRACHA CONTENDO SÍLICA MODIFICADA SUPERFICIALMENTE COM OLIGÔMEROS EPOXIDADOS VIA REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO DE ACORDO COM A REININDICAÇÃO 11, **caracterizados pelos** agentes de acoplamento bifuncionais compreenderem bis(trialcoxissililorgano)polissulfetos, mercaptossilanos e mercaptossilanos bloqueados, nas concentrações variando de 0,5 a 15% em massa em relação à quantidade de sílica não modificada empregada na formulação.

13. COMPOSTOS DE BORRACHA CONTENDO SÍLICA MODIFICADA SUPERFICIALMENTE COM OLIGÔMEROS EPOXIDADOS VIA REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO DE ACORDO COM A

REIVINDICAÇÃO 11, **caracterizados pelos** silanos monofuncionais e outros agentes auxiliares de processo compreenderem os glicóis, alquil alcoxissilanos, ésteres de ácidos graxos de açúcares e ácidos graxos epoxidados, não limitantes a estes utilizados nas concentrações de 0,1 a 20% em massa em relação à quantidade de sílica não modificada empregada na formulação.

14. COMPOSTOS DE BORRACHA CONTENDO SÍLICA MODIFICADA SUPERFICIALMENTE COM OLIGÔMEROS EPOXIDADOS VIA REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO DE ACORDO COM A REIVINDICAÇÃO 1, **caracterizados pelo** emprego de sistemas de cura baseados em enxofre elementar ou agentes doadores de enxofre, utilizados em quantidades entre 0,1 e 5 phr.

15. COMPOSTOS DE BORRACHA CONTENDO SÍLICA MODIFICADA SUPERFICIALMENTE COM OLIGÔMEROS EPOXIDADOS VIA REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO DE ACORDO COM A REIVINDICAÇÃO 1, **caracterizados por** opcionalmente utilizar aceleradores de vulcanização dos tipos amínicos, benzotiazóis, benzotiazolsulfenamidas ou ditiocarbamatos, utilizados em quantidades entre 0,1 e 5 phr.

16. COMPOSTOS DE BORRACHA CONTENDO SÍLICA MODIFICADA SUPERFICIALMENTE COM OLIGÔMEROS EPOXIDADOS VIA REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES 1, **caracterizados pela** formulação conter opcionalmente outros ingredientes, como os ativadores da vulcanização óxido de zinco e ácido esteárico, óleos plastificantes e auxiliares de processo, agentes inibidores de pré-vulcanização, agentes de proteção como ceras, antioxidantes e antiozonantes, peptizantes e resinas reforçantes e adesivantes.

17. COMPOSTOS DE BORRACHA CONTENDO SÍLICA MODIFICADA SUPERFICIALMENTE COM OLIGÔMEROS EPOXIDADOS VIA REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO DE ACORDO COM AS REIVINDICAÇÕES 1-16, **caracterizados para** serem usados preferencial em bandas de rodagem de pneus e podendo opcionalmente ser empregados em outros componentes do pneu ou outros artefatos de borracha.

Figuras

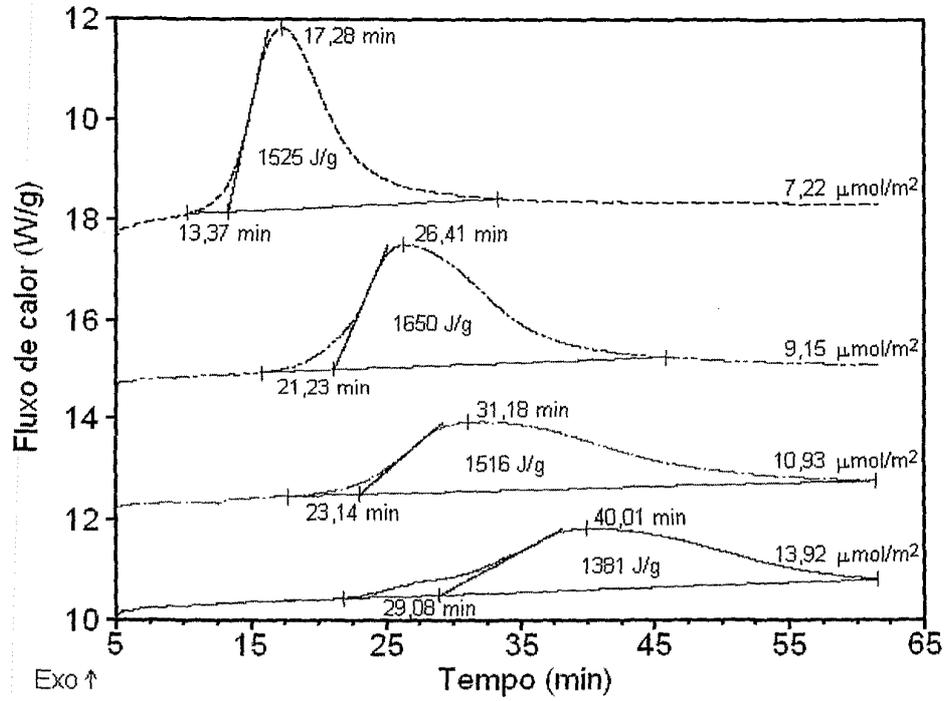


Figura 1

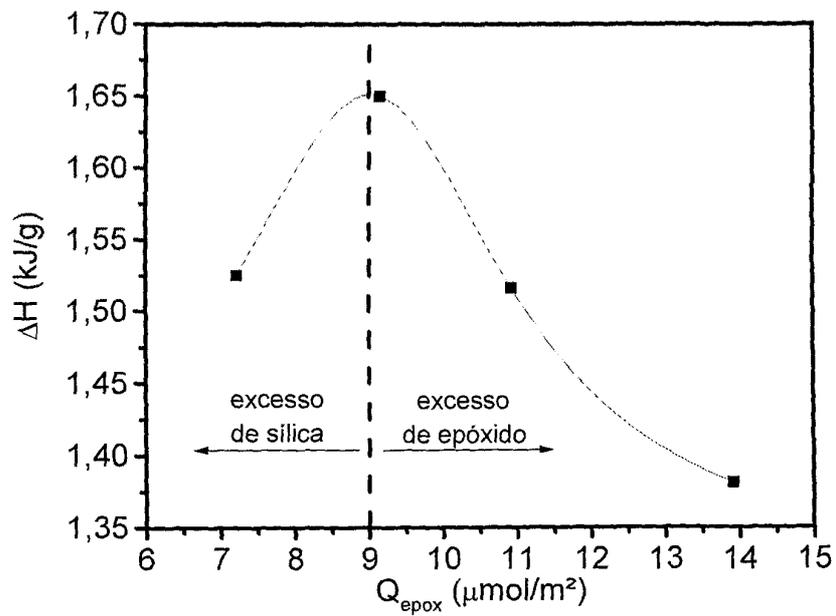


Figura 2

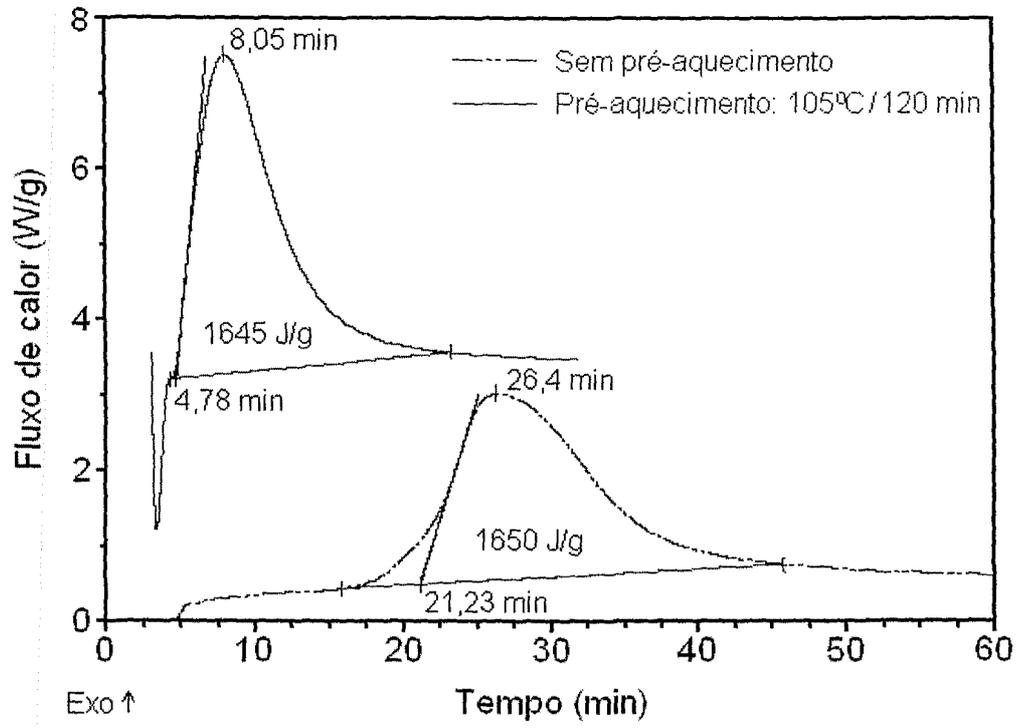


Figura 3

Resumo**COMPOSTOS DE BORRACHA CONTENDO SÍLICA MODIFICADA SUPERFICIALMENTE COM OLIGÔMEROS EPOXIDADOS VIA REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO**

A presente invenção descreve uma composição de borracha vulcanizável, para emprego em bandas de rodagem de pneus, a qual inclui uma sílica revestida por cadeias de oligômeros polidiênicos parcialmente epoxidados, ligadas quimicamente e de forma direta à sua superfície, sem a presença de silanos. A invenção pode ser aplicada a quaisquer compostos de borracha que utilizem sílica como carga reforçante, como solados, peças técnicas e perfis extrudados e calandrados. O presente invento pertence à área da química e é aplicável à indústria de pneumáticos e de artefatos de borracha em geral, fabricantes de borrachas líquidas e fabricantes de sílica precipitada.