



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

(21) BR 102018015602-0 A2



(22) Data do Depósito: 30/07/2018

(43) Data da Publicação Nacional: 11/02/2020

(54) **Título:** COMPÓSITO E PROCESSO DE PRODUÇÃO DE COMPÓSITO POR ROTA SECA

(51) **Int. Cl.:** C08L 15/00; C08C 19/30; C08K 3/04; C08C 4/00; C08C 19/00; (...).

(52) **CPC:** C08L 15/005; C08C 19/30; C08K 3/04; C08C 4/00; C08C 19/00; (...).

(71) **Depositante(es):** FMC TECHNOLOGIES DO BRASIL LTDA..

(72) **Inventor(es):** SANDRO EUGENIO DA SILVA; THIAGO SIMÕES CASTANHEIRA FRANCIS CHEHUAN; LORENZO DO CANTO VISENTIN; RICARDO NASCIMENTO POMBO DO AMARAL; RONALDO PEDRO DA SILVA; JORDÃO GHELLER JUNIOR; VINICIUS OLIVEIRA.

(57) **Resumo:** COMPÓSITO E PROCESSO DE PRODUÇÃO DE COMPÓSITO POR ROTA SECA A presente invenção trata de um compósito elastomérica de fácil processabilidade industrial para a produção de um compósito nano e micro estruturado reforçado por nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT). O processo de produção do compósito via rota seca evita a necessidade das nanoestruturas de carbono serem pré-tratadas ou evitando a utilização de solvente. O processo apresenta boa dispersão volumétrica, reforçando quimicamente a microestrutura do material produzido pela elevada interação interfacial entre as nanocargas e a matriz polimérica.



## “COMPÓSITO E PROCESSO DE PRODUÇÃO DE COMPÓSITO POR ROTA SECA”

### Campo da Invenção

[001] A presente invenção trata de um compósito elastomérica de fácil processabilidade industrial para a produção de um compósito nano e micro estruturado reforçado por nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT).

### Histórico da Invenção

[002] Dentre os muitos fatores que afetam o desempenho final de uma composição elastomérica, destacam-se os agentes de formulação, as etapas de processamento e as condições de cura do material final produzido. Como se sabe, em linhas gerais, uma formulação pode ser genericamente compreendida pela mistura de uma matriz elastomérica pura, cargas de reforço, agentes do sistema de cura e outros aditivos com funções específicas, como por exemplo, auxiliar no processo de mistura, melhorar características antienvelhecimentos, ou acrescentar novas propriedades não presentes originalmente na formulação.

[003] As matrizes de borracha de acrilonitrila butadieno hidrogenado (HNBR - *Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber*) são elastômeros de alta performance amplamente conhecidos por apresentarem elevada resistência mecânica e, principalmente, pela resistência química após longo períodos de exposição ao calor, óleo e agentes químicos, tornando-os particularmente adequados para ambientes agressivos de operação.

[004] Os compostos de HNBR possuem tipicamente resistência mecânica de ruptura de 19-30 MPa à 23°C, com temperaturas de operação na faixa de -25°C a 150°C, de forma que quando operado nessas condições, o HNBR apresenta baixos índices de degradação. Os elastômeros da classe de HNBR apresentam elevada resistência à fluidos hidrocarbonetos, como fluidos automotivos (e.g: fluidos hidráulicos, refrigerantes, combustíveis, etc) e outros químicos industriais. Os elastômeros da classe de HNBR ainda apresentam

boas propriedades de força de vedação, relacionadas à sua capacidade de recuperação da deformação elástica associada, as borrachas de HNBR são usualmente empregadas como elementos de vedação.

**[005]** Atualmente existe uma ampla variedade de polímeros HNBR no mercado, variando-se entre estes, essencialmente, os teores de grupamentos funcionais de acrilonitrila (ACN) e o grau de insaturação restante. Em termos da concentração de ACN, os valores típicos encontrados nas matrizes comerciais de HNBR podem variar entre 17-50%, impactando não apenas na resistência à fluidos, mas no desempenho a baixas temperaturas do material.

**[006]** A presença de grupos laterais polares de ACN na estrutura do polímero minimiza as interações com outros químicos apolares, proporcionando uma das principais características do HNBR de elevada resistência química a meios não polares como óleos e combustíveis. Ademais, tanto a resistência mecânica quanto a resistência ao desgaste do HNBR são aprimoradas com o aumento da concentração de ACN. Para aplicações em baixas temperaturas, entretanto, baixos teores de ACN devem ser utilizados a fim de compensar uma perda de flexibilidade do material. Alternativamente, o teor de insaturação restante nas grades comerciais de HNBR varia tipicamente de 0,5-18% e mantém influência direta na resistência química e térmica do material. A presença de ligações insaturadas na sua estrutura favorece a degradação do material por processos de oxidação na presença de espécies reativas e/ou ativação térmica, sendo, quanto menor a sua concentração, maior a resistência do HNBR resultante. Por razões similares, outra característica diretamente dependente do grau de instauração é a seleção do tipo mais apropriado de sistema de cura para a efetiva promoção da reticulação das cadeias poliméricas durante o processo de vulcanização. Como pode ser visualizado na tabela abaixo:

| Influência do conteúdo de Acrilonitrila e insaturação nas propriedades+A1:C9 do HNBR |  |                          |
|--|--|--------------------------|
| Propriedade  | Acréscimo de conteúdo de Acrilonitrila | Acréscimo de Insaturação |
| Dureza   | Pequeno acréscimo                      | Pequeno acréscimo        |
| Elongamento final  | Variável                               | Decréscimo               |
| Módulo de elasticidade   | Desprezível                            | Acréscimo                |
| Conjunto de compressão   | Melhor (Decréscimo)                    | Melhor (Decréscimo)      |
| Dilatação em fluidos de petróleo   | Decréscimo                             | Pequeno decréscimo       |
| Flexibilidade em baixas temperaturas   | Pior                                   | Pequena melhora          |

**[007]** Outra propriedade para a seleção das grades de HNBR, a viscosidade Mooney do material, possui implicações na processabilidade de novas formulações e apresenta grande variabilidade dentre as matrizes comercialmente disponíveis. Atualmente uma ampla faixa de valores de viscosidade Mooney pode ser encontrada, variando de 50-100 quando medido em ML(1+4) a 100°C, e permitem uma grande liberdade para a seleção da matriz que melhor atende as especificações de processamento (e.g.: compressão, injeção, extrusão, etc.) e estratégia de formulação.

#### FKM e HXNBR

**[008]** Importante destacar que as matrizes HNBR possuem grande adoção por diferentes setores industriais, não apenas pelas suas propriedades físicas, mas pelo *trade-off* de determinadas propriedades e seu valor de mercado em comparação a outros elastômeros comerciais que também apresentam elevadas especificações de resistência química. O custo por massa é o método mais utilizado para comparação entre polímeros consistindo simplesmente no custo do material multiplicado por sua densidade específica, como pode ser visto na tabela abaixo.

| Comparação de custo em massa por volume de Elastômeros óleo-resistentes |                 |              |                       |  |
|---|-----------------|--------------|-----------------------|--|
| Polímero  | Peso específico | Custo (US\$) | Custo Mas-Vol, (US\$) | Limite superior de temperatura de operação |
| NBR   | 1,22            | 1,00         | 1,22                  | 100  |
| ACM   | 1,32            | 2,30         | 3,04                  | 150  |
| AEM   | 1,32            | 2,40         | 3,17                  | 150  |
| HNBR  | 1,22            | 10,40        | 12,69                 | 150  |
| FVMQ  | 1,53            | 23,00        | 35,19                 | 200  |
| FKM   | 1,86            | 16,00        | 29,76                 | 250  |

**[009]** Neste sentido é possível observar que apesar de existirem matrizes com menor custo para aplicações até 150°C, como copolímero de acrilato de alquilo (ACMs) e elastômero de etileno acrílico (AEMs), as matrizes de HNBR apresentam especificações de resistência mecânica e resistência à abrasão muito superiores. Alternativamente elastômeros com especificações equivalentes e/ou superiores como fluoro-elastômeros (FKM), FVMQ, perfluoro-elastômeros (FFKM) e Borracha de nitrilo carboxilada hidrogenada (HXNBR), apresentam cada um, vantagens e desvantagens em determinadas propriedades físicas, entretanto sempre com maior custo de produção associado. Nos primeiros casos, elastômeros fluorados como FKM, FVMQ e FFKM apresentam excelentes temperaturas máximas de operação, entretanto além de maior custo apresentam dificuldades de processamento e menor resistência à abrasão relativos à matriz HNBR.

**[010]** Em relação ao HXNBR (Hydrogenated Carboxylated Nitrile Rubber), a presença de um grupo funcional carboxílico à estrutura do HNBR aprimora as propriedades de resistência mecânica, abrasão e principalmente adesão do material, entretanto não apresenta ganhos na temperatura máxima de operação e reduz a resistência ao envelhecimento quando comparado HNBR tradicional, além de apresentar superior custo de produção. Considerando-se o equilíbrio de todos esses fatores, a matriz de HNBR é reconhecidamente o material elastomérico de maior presença industrial para aplicações de alto desempenho em temperaturas de até 150°C, com extensa utilização em selos

estáticos, dinâmicos, conexões e juntas mecânicas de amplo uso pela indústria em geral.

#### Negro de Fumo (NF)

**[011]** Dentre as principais cargas de reforço utilizadas na preparação de compostos elastoméricos, o Negro de Fumo (NF) é o mais amplamente utilizado tendo em vista o aumento de propriedades mecânicas como tensão de ruptura, módulo de deformação, resistência à abrasão, resistência ao rasgamento, resistência ao UV e ozônio, resistência ao envelhecimento, e resistência à absorção de fluidos em polímeros e elastômeros. Como exemplificação a resistência mecânica de compostos elastoméricos podem aumentar até 10 vezes com a adição de Negro de Fumo que atuam preenchendo espaços vazios na estrutura da matriz polimérica, aumentando a densidade e as propriedades mecânicas finais do material.

**[012]** As cargas de Negro de Fumo são formadas pela queima incompleta de substâncias orgânicas como óleos minerais, sendo constituídos essencialmente de carbono na forma de partículas esféricas agrupadas em agregados de forma coloidal, onde diferenças na forma de produção e obtenção dos Negros de Fumos resultam em tamanhos de partícula e estruturas variadas com diferenças nas capacidades de reforço e processabilidades dos compósitos formados.

**[013]** A estrutura das cargas de Negro de Fumo pode diferir em tamanho de partícula, distribuição de tamanhos, morfologia, tamanhos de agregados e funcionalização ('acidez'). O conjunto dessas propriedades do NF afetam diretamente as propriedades do composto elastomérico, onde cargas de NF com menor tamanho de partícula, menor distribuição de tamanhos, maior número de ramificações e presença de grupos funcionais na superfície apresentarão melhor qualidade de reforço mecânico, com propriedades isotrópicas e boa adesão entre a carga de reforço e a matriz. Comercialmente as grades de NF são associadas a uma numeração de três dígitos, onde o

primeiro se refere ao tamanho de partícula (e.g.: menor número, menor tamanho de partícula).

**[014]** As cargas de reforço convencionais, como o NF, são amplamente utilizadas na indústria de plásticos e borrachas por décadas, sendo seus efeitos extensamente estudados e registrados na literatura técnica e científica. Cargas de reforço nanométricas, entretanto, como nanotubos de carbono (CNT) e suas variações estruturais como o nanotubo de multicamadas (MWCNT), por exemplo, expandem o conhecimento previamente adquirido em particular por estarem associados a um aumento de performance muito superior ao volume de cargas adicionado.

#### Nanocompósito

**[015]** Diferente de cargas convencionais que respondem com propriedades características proporcionais à sua fração no material compósito, a utilização de cargas de reforço nanométricas promove essencialmente o aprimoramento intrínseco das propriedades da matriz polimérica. O efeito de reforço depende da morfologia e da interface superficial das nanocargas que serão diretamente responsáveis pelas restrições impostas às cadeias poliméricas e que influenciarão no comportamento térmico, de relaxação, permeabilidade, dentre outras propriedades do material.

**[016]** A incorporação de nanoestruturas complementa química e estruturalmente a presença de microporosidades na matriz polimérica hospedeira, mais especificamente, devido a sua elevada área superficial e reduzido volume de partícula, o que possibilita a sua incorporação física em pequenos espaços vazios da matriz e o reforço localizado com a formação de interações interfaciais nessas regiões. As interações interfaciais, incluindo fenômenos de copolimerização, cristalização, interações de Van der Waals e a formação de reticulações, podem ser formadas entre as nanoestruturas e a matriz polimérica, possibilitando não apenas a melhora na resistência mecânica, à deformação permanente, e de estabilidade térmica do polímero, mas também na resistência à extrusão, abrasão, e falhas estruturais,

resultando em um aumento do ciclo de vida na aplicação desses materiais. A respeito de cada uma dessas falhas por extrusão podem ocorrer quando a diferença de pressão em um elemento de vedação é igual ou superior a sua resistência mecânica ocasionando no escoamento do material para o interior do espaço de vedação existente. Falhas estruturais ocorrem em função da geometria, dentre as quais a falha em espiral, comum em anéis O-rings, em que partes da estrutura deslizam circunferencialmente levando a falha do elemento de vedação. A abrasão é um problema comum em selos rotativos ou em selos de grande comprimento, que apresentem movimento relativo entre componentes, levando a falhas superficiais, com a formação e propagação de trincas e, eventualmente, a falha do material.

**[017]** As propriedades mecânicas do nanocompósito, como a resistência à tração, o alongamento e a rigidez, por exemplo, podem ser amplamente modificadas variando-se a quantidade, a morfologia e a dispersão das nanoestruturas incorporadas na matriz polimérica. Os Nanotubos de carbono (CNTs) são nanoestruturas tubulares com terminações abertas e/ou fechadas formadas unicamente por átomos de carbono, podendo ser classificados quanto ao número de paredes, por exemplo, parede simples (SWCNT), parede dupla (DWCNT) ou multicamadas (MWCNT). O uso de CNTs como cargas de reforço em compósitos elastoméricos é uma das áreas em que se prevê maior utilidade prática dos nanotubos de carbono. Os ganhos de propriedade na sua aplicação estão intimamente relacionados à sua elevada razão de aspecto, permitindo uma elevada área superficial de reforço ao carregamento.

**[018]** A utilização de nanotubos de carbono nesses tipos de aplicações, entretanto, é prejudicada devido a uma incapacidade em se produzir e processar as nanoestruturas de forma desagregada, com boa dispersão e reforço da matriz polimérica. CNTs tendem a se agregar devido à presença de interações de Van der Waals entre segmentos do material, reduzindo de modo efetivo a razão de aspecto das nanoestruturas. Além disso, devido à natureza inerte da sua superfície, interações interfaciais entre CNTs e a matriz

polimérica não costumam ser suficientemente fortes impedindo a transferência completa das tensões entre a matriz e as cargas de reforço.

**[019]** Existem dois importantes fatores para que ocorra o reforço efetivo pela adição de CNTs, entre eles, a adequada dispersão das nanocargas e uma forte interação interfacial entre o CNT e a matriz polimérica. Dentre as soluções para as dificuldades observadas estão à funcionalização química da superfície dos CNTs, a incorporação das nanocargas via intercalação por solvente, ou a síntese in situ das nanoestruturas durante o processo de polimerização da matriz polimérica. A necessidade dessas etapas de pré-processamento, entretanto, associado aos já elevados custos de produção CNTs, continuam a dificultar a sua aplicação como cargas de reforço em compostos poliméricos de forma industrial.

**[020]** O que se encontra no estado da técnica sobre nanocompósitos contendo MWCNTs baseia-se no método de intercalação e dispersão via solução ou via látex. No caso do processo via solução, o polímero é dissolvido em um solvente adequado com as nanocargas, seguido de agitação com alto cisalhamento e evaporação. O processo via látex é similar, porém tem-se uma emulsão do polímero em meio aquoso. Ambos os métodos são raramente utilizados nos processos produtivos em larga escala da indústria de elastômeros, devido à baixa infraestrutura instalada para estes processos, além de aspectos ambientais, como o correto manuseio do solvente, considerados pontos críticos. Soma-se a estas questões, que a maioria dos elastômeros não é fornecida na forma de látex, mas sim na forma sólida.

**[021]** Segundo DANG et al. 2007 e JIANG et al. 2008, a incorporação de CNTs em matrizes de HNBR é responsável por aumentos significativos nas propriedades mecânicas assim como na resistência ao rasgo do material. Além dos motivos tradicionalmente já apontados, a incorporação de MWCNTs na estrutura do HNBR é responsável por modificar o grau de cristalinidade em até 50% da fração original, aumentando o predomínio de regiões rígidas cristalinas que exerçam restrição natural ao movimento de regiões amorfas.

**[022]** Múltiplos estudos na literatura reportam também o efeito sinérgico da combinação de nanocargas de CNT na presença de cargas de NF como responsável por equilibrar efeitos benéficos nas propriedades mecânicas sem comprometer propriedades desejáveis de resiliência e alongamento do material. A experiência em nanocompósitos denota que, desde que bem estabelecidas, a adição de CNTs em concentrações e condições adequadas, tanto em relação à matriz polimérica quanto de outras cargas de reforço e agentes de formulação, permite a otimização e o aumento considerável de propriedades que sejam desejáveis conforme a aplicação.

#### Aditivos

**[023]** Tipicamente um aditivo é, também, associado à região de interfaces, ou vazios, da matriz polimérica. A presença de nanomateriais estabiliza e reforça essas regiões e, em particular, pode reforçar a interação entre polímero-aditivo promovendo novas interações químicas. Neste sentido, um ou mais aditivos podem ser adicionados ou misturados a matriz polimérica para modificar e melhorar determinadas propriedades do material. Por exemplo, para formulações com aplicações em elementos de vedação a matriz deve ser preferencialmente um elastômero produzido por um processo de vulcanização que envolva a adição ou a mistura da matriz com diversos agentes de formulação ou aditivos como auxiliares de fluxo, sistema de cura, co-agentes de cura, cargas de reforço, agentes antioxidantes, plastificantes, aceleradores, entre outros que como ou em combinação com esses auxiliem em modificar diferentes propriedades finais e de processamento do polímero de base.

#### Processamento

**[024]** Em escalas industriais, compostos elastoméricos são usualmente preparados em misturadores mecânicos de grande porte em procedimentos amplamente referenciados como processos via rota seca, sem a utilização de solventes. Nesses processos, a etapa de mistura mecânica promove a dispersão das cargas de reforço e aditivos na matriz polimérica pela aplicação

de tensões cisalhantes. A aplicação de tensão, entretanto, pode também atuar quebrando as cadeias poliméricas da matriz, diminuindo conseqüentemente seu peso molecular e impactando negativamente nas propriedades da formulação. As configurações, portanto, que impactem na tensão de cisalhamento e na resistência dos materiais na etapa de mistura, como a velocidade de rotação, tipo de rotores, tamanho e temperatura da câmara de mistura, estágios e tempo de processamento, possuem impacto direto nas propriedades do composto final produzido.

**[025]** As matrizes de HNBR comercialmente disponíveis podem ser processadas tanto em misturadores fechados de rotores quanto em misturadores abertos de rolos, sendo a primeira opção amplamente mais utilizada em função de uma melhor qualidade dos produtos acabados e um menor tempo médio de mistura. Tipicamente o processo de mistura ocorre em duas etapas, onde na primeira são misturados todos os agentes de formulação com exceção do sistema de cura com a formação de um composto pré-finalizado usualmente conhecido como *masterbatch*. Em um segundo momento o sistema de cura é adicionado em uma nova etapa de mistura, normalmente sob menor temperatura, previamente à etapa de vulcanização do composto final.

**[026]** As propriedades das borrachas HNBR's serão suscetíveis tanto a sua formulação inicial quanto ao seu processo de cura/ vulcanização. Devido à sua baixa instauração, são pouco reativas para vulcanizarem com enxofre e doadores de enxofre, sendo comum o uso de peróxidos orgânicos e coagentes de cura para a vulcanização desta classe de elastômeros. Atualmente uma grande gama de peróxidos orgânicos está disponível para a cura de compostos de borracha, sendo os bis-peróxidos a família de peróxidos orgânicos de última geração mais eficientes disponíveis no mercado. Adicionalmente, a efetividade da cura com peróxido é potencializada com o uso de coagentes, como o triaril cianureto (TAIC).

### Aplicações, Problemas e Deficiências

**[027]** A aplicação de elastômeros em sistemas de vedação envolve um grande número de aplicações onde a borracha é usualmente deformada em pelo menos 8% da sua seção, reduzindo a seção original e submetendo o elastômero a uma deformação permanente. Para estes elastômeros curados ou vulcanizados, espera-se que a deformação permanente seja baixa, resultando em uma eficiência na vedação pelo elastômero.

**[028]** Além da resistência a deformação permanente, sistemas de vedação elastoméricos utilizados em condições críticas de operação deverão receber um tratamento diferenciado, pois condições especiais como altas pressões e fluidos de serviço mais agressivos são encontrados para estas aplicações. Dentre os principais tipos de falha está a compressão da borracha a níveis muito elevados, que ultrapassem o seu limite de resistência elástica, ocasionando no escoamento e na perda do poder de vedação do material. Para esses casos, as borrachas devem apresentar elevada resistência ao rasgo, dureza e módulo elástico, sendo comum o uso de componentes de reforço em material mais rígido, para compensar e prevenir a extrusão.

### **Descrição Resumida da Invenção**

**[029]** O compósito e processo apresentados pela presente invenção sugere a composição de um elemento de vedação formado por um compósito nano e micro estruturado de borracha nitrílica hidrogenada (HNBR) com cargas de reforço de nanotubos de carbono (CNT) e negro de fumo (NF) polidispersos via processo industrial por rota seca.

**[030]** Diferentemente dos métodos tradicionais que compõem o estado da técnica de nanocompósitos, que possuem um limitado escopo de aplicação industrial, o composto desenvolvido é produzido através de equipamentos misturadores internos e abertos, bastante comuns na indústria de plásticos e borrachas, sem que haja etapas de pré-processamento ou funcionalização específica das matérias primas, viabilizando a produção destes compostos em larga escala.

[031] As limitações de processamento anteriormente identificadas são superadas pelos quantitativos da formulação desenvolvida e a especificação adequada da composição química e física (microestrutural) das matérias primas utilizadas, em particular das nanocargas de MWCNT.

[032] Dentre os principais efeitos e vantagens da formulação desenvolvida quando comparada a compostos comerciais, destacam-se o ganho de resistência mecânica, aumento da resistência ao desgaste, baixo aumento de *compression set*, boa resistência química em meio orgânico, fácil processabilidade, redução na quantidade total de aditivos utilizados, e a possibilidade de moldagem em diferentes geometrias.

[033] Quando relacionados aos principais tipos de problemas e deficiências em aplicações de elementos de vedação, a formulação proposta permite produção de selos com elevada resistência à extrusão e ao desgaste, sem que haja o comprometimento de propriedades relacionadas à força de vedação do material. Ao mesmo tempo, permite a fabricação de peças complexas pela facilidade de moldagem e a possibilidade de união junto a elementos de reforço, com alto módulo elástico, devido à capacidade de compatibilizar a distribuição de tensões na estrutura do material quando sob carregamento não uniforme. A depender do tipo de geometria e reforço associado ao elemento de vedação principal, podemos listar a aplicação do composto desenvolvido para diferentes tipos de selos dentre eles: *squad-seals*, *x-rings*, *t-seals*, *L-section seals*, *P-seal*, *flange-seals*, *bonded seals*, *spring-seals*, *s-seals*, *v-seals*, *U-rings*, *lip-seals*, *energized seals*, etc.

### **Breve Descrição das Figuras**

[034] O compósito e o processo de produção por rota seca segundo a presente invenção poderá ser bem compreendido a partir das figuras ilustrativas em anexo as quais de uma forma esquemática e não limitativa de seu escopo representam

– Figura 1 - Fluxograma do processo de produção de rota seca, segundo a presente invenção;

- Figura 2 - Carta pressão x tempo do teste estático para os selos A e B com pressão hidráulica de 10.000 psi; segundo a presente invenção;
- Figura 3 - Carta pressão x tempo do teste estático para os selos C e D com pressão hidráulica de 10.000 psi; segundo a presente invenção;
- Figura 4 - Carta pressão x tempo do teste dinâmico para os selos A e B com pressão hidráulica de 5.000 psi; segundo a presente invenção;
- Figura 5 - Carta pressão x tempo do teste dinâmico para os selos C e D com pressão hidráulica de 5.000 psi; segundo a presente invenção;

### **Descrição Detalhada da Invenção**

**[035]** A presente invenção trata de um compósito e um processo de produção de um nanocompósito elastomérico, onde o dito nanocompósito elastomérico compreende uma matriz elastomérica de borracha nitrílica hidrogenada (HNBR), um copolímero de acrilonitrila (ACN) e butadieno; compreendendo ainda cargas de reforço de nanotubos de carbono multicamada (MWCNT), Negro de Fumo (NF) e aditivos.

#### **HNBR**

**[036]** A matriz de HNBR do compósito apresenta médio para alto teor de ACN (~36% molar), baixa insaturação residual (~4% molar), com bom equilíbrio entre resistência química, térmica e baixo *compression set*. Em específico, a matriz utilizada apresenta baixos valores de viscosidade Mooney (51-65 MU) e médio tempo de cura t'90 (10,6 min), garantindo uma boa processabilidade do material.

**[037]** A seleção de grades de HNBR como precursores é facilitada pelo grande número de variáveis potencialmente adaptáveis, além da acessibilidade comercial para aquisição desses materiais. Nesse sentido, grades de HNBR com médio para alto teor de ACN são tipicamente utilizados para desenvolver formulações com uma alta resistência mecânica e à abrasão. O baixo teor de insaturações, permite uma melhora na performance do material a altas temperaturas e estabilidade química, sendo adequado para regimes em que

não haja esforços dinâmicos. Tradicionalmente os compostos quando vulcanizados apresentam uma baixa variação de volume, facilitando a sua aplicação em diferentes geometrias e união em peças multi-componentes, além de apresentarem baixos valores de inchamento em solventes polares, impactando em uma superior resistência química nesses ambientes.

#### MWCNT

**[038]** Os Nanotubos de Carbono Multicamadas (MWCNTs), utilizados na presente invenção, apresentam alta razão de aspecto ( $>150$ ), com comprimento médio de 1-30 $\mu\text{m}$ , elevada área superficial (250-450 $\text{m}^2/\text{g}$ ) e fração de oxidação especificada de 5-20 wt.%, preferencialmente de 12-15 wt.%.

#### Negro de Fumo

**[039]** O Negro de Fumo (NF) utilizado corresponde a grade N339 com um valor de adsorção de iodo de 85-95g/kg e valor de adsorção DBP de 115-125 $\text{cm}^3/100\text{g}$ , área superficial de 70-99  $\text{m}^2/\text{g}$ , sem funcionalização. A seleção dos tipos de NF comercialmente disponíveis levou em consideração majoritariamente quatro fatores: (1) quantidade máxima de carga processável, (2) área superficial do NF, (3) estrutura de ramificações do NF e (4) reatividade, ou funcionalização, superficial do NF.

#### Aditivos

**[040]** A composição compreende ainda pelo menos um tensoativo ou auxiliar de fluxo, como ésteres de ácidos graxos alifáticos de alto peso molecular (comercialmente conhecido como Qflux22® (Quisvi Ind.)), ademais outros auxiliares de fluxo com composição semelhante também podem ser utilizados; a composição compreende ainda um complexo de ativação de vulcanização ou complexo de aceleração de vulcanização, como Óxido de Zinco (Cya Rubber SA) e Ácido Esterárico (Cya Rubber SA) e outros complexos de aceleração de vulcanização como ácido esteárico, ácido palmítico, ácido

láurico, sais de zinco, óxido de zinco e enxofre; um agente antioxidante, como RHENOFIT® DDA-70 (RheinChemie GmbH) que possui uma composição 70% Difenilamina e derivados - 30% sílica, e onde a composição dos agentes antioxidante varia de acordo com o mecanismo de funcionamento, em geral são compostos orgânicos contendo grupamentos amina; fenóis; fosfatos; e tioésteres, e um sistema de cura formada por um agente de cura, como Peróxido Di-(t-butilperoxi-isopropil)-benzeno (DIPP) (Arkema Quimica Ltda) e co-agente de cura, como Trialilisocianurato (TAIC) (Kettlitz-Chemie GmbH & Co).

**[041]** O Ácido Esteárico e o Óxido de Zinco são utilizados para promover a reticulação da borracha durante o processo de cura, além de atuarem como auxiliares de fluxo. RHENOFIT® DDA-70, composto por 70:30 difenilamina: sílica, atua como agente anti-oxidante e anti-fatiga, suprimindo a presença de radicais livres. O Peróxido DIPP auxiliado por Trialilisocianurato (TAIC) atua como sistema de cura para iniciação do processo de cura, essenciais para a cura desta classe de elastômeros devido à sua baixa instauração.

#### Formulação

**[042]** Os componentes da formulação do compósito anteriormente identificados são apresentados na tabela abaixo em quantidades de massa phr (*per hundred rubber*) da matriz elastomérica:

| Item                                      | phr         |
|---|-------------|
| Matriz:                                   |             |
| Borracha nitrílica hidrogenada (HNBR)     | 100,0       |
| Cargas de Reforço:                        |             |
| Negro de Fumo (NF)                        | 57,0 – 62,0 |
| Nanotubos de Carbono Multicamadas (MWCNT) | 1,5 – 5,0   |
| Auxiliar de Fluxo:                        |             |
| Qflux22®                                  | 1,0 – 4,0   |

|   |            |
|---|------------|
| Ativadores de Vulcanização:                 |            |
| Oxido de Zinco                              | 2,0 – 8,0  |
| Ácido Esteárico                             | 0,5 – 3,5  |
| Antioxidante:                               |            |
| RHENOFIT® DDA-70                            | 1,0 – 4,0  |
| Sistema de Cura:                            |            |
| Di-(t-butilperoxi-isopropil)-benzeno (DIPP) | 7,0 – 12,0 |
| Coagente Triálilisocianurato (TAIC)         | 8,0 – 14,0 |

### Processo de Produção

**[043]** O método de processamento das formulações se deu por equipamentos misturadores, selecionados devido a sua ampla utilização pela indústria de processamento de plásticos e borrachas, principalmente, devido a sua grande escala de produção. Em função disto são utilizados os equipamentos: misturador interno de rotores, para o processamento das formulações; e misturador aberto de cilindros, para a adição do sistema de cura.

**[044]** O processamento por misturadores, desde as matérias primas utilizadas até a produção da formulação final, pode ser compreendido por cinco etapas: (1) preparo das matérias primas; (2) mistura; (3) adição do sistema de cura; (4) moldagem; e (5) cura (vulcanização):

**[045]** No procedimento empregado as formulações são preparadas a partir das matérias primas em duas etapas de mistura, seguidas de uma etapa conjugada de moldagem e cura do material final.

### Etapa (1) – Preparo das matérias primas

**[046]** Inicialmente as matérias primas utilizadas são alvo de inspeção de composição química e de propriedades físicas previamente estabelecidas, e preparadas para inserção nos equipamentos de mistura conforme etapas de processamento posteriores. O preparo das matérias primas consiste na fragmentação, quando necessário, dos insumos para a inserção nos equipamentos de mistura conforme etapas de processamento posteriores. O

acondicionamento dos materiais ocorre em condições ambientes evitando-se a exposição à umidade e temperatura.

#### Etapa (2) – mistura e formação do material compósito

**[047]** A preparação dos compostos é realizada no equipamento câmara de mistura Haake Rheomix 3000p. As seguintes condições de processo e a ordem de adição utilizada no misturador fechado são:

- Fator de preenchimento da câmara de mistura: 65%;
- Velocidade de rotação dos rotores: 60 rpm;
- Tipo de rotor utilizado: tangencial;
- Pressão do pilão: 6 kgf/cm<sup>2</sup>;
- Temperatura inicial de mistura dos compostos: 60°C;
- Tempo total de mistura: 8 min
- Temperatura aproximada de descarga: 136 °C.

#### Etapa (3) – adição do sistema de cura

**[048]** Após o preparo dos compostos em misturador fechado, os mesmos são acelerados, homogeneizados e laminados em misturador aberto. Incorporadas todas as matérias-primas, os compostos em formato de roletes, passam entre os cilindros seis vezes e, ao final da homogeneização, são passados novamente quatro vezes entre os cilindros, mantendo, assim, sempre o mesmo sentido de laminação, e sendo então retirado na espessura adequada para a preparação dos corpos de prova.

**[049]** As seguintes condições de processo utilizadas em misturador aberto (cilindro) são:

- Velocidades dos rotores utilizados: 25 RPM dianteiro e 35 RPM traseiro
- Temperatura inicial dos cilindros: 50°C
- Razão de fricção: 1:1,4
- Tempo total da mistura: 10 min.

**[050]** O objetivo da primeira etapa de mistura é forçar a dispersão preliminar das cargas de reforço de MWCNT e NF, assim como a incorporação dos

demais agentes de formulação, exceto o sistema de cura, pela aplicação de forças cisalhantes e temperatura suficientes para uma adequada dispersão dos materiais na matriz polimérica. A segunda etapa de mistura é executada com uma menor tensão de cisalhamento promovida pelos rotores, assim como uma menor temperatura, de modo a possibilitar uma adequada dispersão do sistema de cura sem que ocorra a vulcanização precipitada do produto. O composto não vulcanizado resultante de segunda etapa pode ser transformado mecanicamente e armazenado para a posterior moldagem e vulcanização por diferentes métodos de processamento como compressão, transferência e/ou injeção.

#### Etapas (4) e (5) – moldagem e vulcanização

**[051]** Para a preparação dos compostos vulcanizados, o tempo ótimo de cura ( $t_{90}$ ) é determinado utilizando-se reômetro RPA 2000, conforme ASTM D 5289-12, por 30min a 180°C e frequência de 100cpm. O ensaio permite a aferição de propriedades viscoelásticas em compostos de borracha, bem como determinar a curva de vulcanização de compostos elastoméricos não vulcanizados.

**[052]** A confecção de corpos de provas para ensaios de caracterização envolve a moldagem por compressão nas respectivas geometrias de interesse e a vulcanização pelo tempo ótimo de cura  $t_{90}$ , com aplicação de pressão (10-120 kgf/cm<sup>2</sup>) e temperatura (170-180°C), e posterior etapa de pós-cura (6h, 180 °C).

**[053]** Em uma das aplicações, o composto obtido é preparado por método de moldagem por compressão e vulcanizado para fabricação de selos de vedação protótipos. O procedimento envolveu a transposição do composto não vulcanizado em moldes da geometria pré-usinados com os dimensionais médios  $\varnothing_{ext} 1043,70 \times 13,77 \times 18,31$  mm. Utilizou-se uma prensa com área de base de 1200 x 1200 mm, regulagem do sistema de aquecimento de platôs para a temperatura de 170°C, pressão de compressão de 250 kgf/cm<sup>2</sup> e tempo de vulcanização de 20 min. Após a vulcanização, os protótipos são submetidos

ao processo de pós-cura na temperatura de 180°C pelo tempo ótimo de cura de 6h. Ressalta-se que as etapas 4 e 5 ocorrem simultaneamente

#### Propriedades físicas

**[054]** A formulação desenvolvida é caracterizada em termos de suas propriedades físicas, mecânicas, estruturais, resistência química e resistência térmica. Dentre os resultados obtidos, é selecionada uma das formulações para a avaliação das propriedades conforme especificação para selos de vedação baseados em HNBR para aplicação em O&G, Doc nº E50159, em conformidade com a ISO 23936-2.

**[055]** A Densidade das amostras é determinada conforme a norma ASTM D 792-2013, temperatura da água no momento do ensaio: 22,0 °C, densidade da água no momento do ensaio: 0,9975 g/cm<sup>3</sup> (Mg/m<sup>3</sup>), e condições ambientais: temperatura de (23±2) °C e umidade relativa de (50±5) %. A determinação da Dureza das amostras é realizada por um equipamento durômetro digital tipo Shore A, segundo norma ASTM D2240-05 Reap. 2010, com tempo de leitura em 1s (Fabricante Bareiss). A resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo elástico dos materiais são obtidos segundo norma ASTM D 412-06a (Reap. 2013), com corpos de prova Tipo C, equipamento: Máquina Universal de Ensaio EMIC com velocidade de afastamento das garras de 500 ± 50 mm/min.

**[056]** As propriedades de cura são determinadas em ensaio de curva reométrica, utilizado para medir as propriedades viscoelásticas em compostos de borracha, bem como determinar a curva de vulcanização de compostos elastoméricos não vulcanizados. O processo é executado conforme norma ASTM D 5289-12, equipamento reômetro RPA 2000, e seguintes parâmetros: arco: 0,5°; temperaturas: 180°C; tempo: 30 min e frequência: 100 cpm.

**[057]** A resistência ao rasgamento de elastômeros vulcanizados é determinada segundo norma ASTM D624-00 (Reap. 2012), com corpos de prova Tipo B e entalhe de 0,5 mm. O equipamento utilizado foi a Máquina Universal de Ensaio EMIC com velocidade de afastamento das garras de 500 ±

50 mm/min. Os ensaios de Resistência à abrasão são determinadas por um equipamento Cilindro Rotativo, de acordo com a norma DIN ISO 4649:2006, de forma a quantificar a resistência do material ao desgaste na presença de elementos abrasivos.

**[058]** O ensaio de Imersão em Fluídos é realizado segundo norma ASTM D 471-12a, realizado na temperatura de 177 °C durante 70 horas. A avaliação realizada através da variação das propriedades de tensão e alongamento na ruptura e dureza dos corpos de prova imersos no fluido IRM 903 (ASTM n°3). As variações nos valores de tensão x deformação são determinados antes e após a etapa de imersão, de forma a avaliar a resistência química dos compostos.

**[059]** Nas propriedades físicas é observado um aumento na rigidez do composto desenvolvido em função da incorporação do nanotubo de carbono (MWCNT), observado pelo acréscimo significativo do módulo a 100% e tensão de ruptura sem que houvesse o comprometimento da redução do alongamento.

|                              | HNBR MWCNT | Especificação N° E50159 |
|------------------------------|------------|-------------------------|
| Propriedades Físicas         |            |                         |
| Densidade, g/cm <sup>3</sup> | 1,223      | 1,25máx                 |
| Viscosidade Mooney, ML 1+4   | 86         | -                       |
| Propriedades Mecânicas       |            | -                       |
| Dureza Shore A, ptos         | 88         | 89 ± 5min               |
| Módulo a 50%, MPa            | 15,8       | -                       |
| Módulo a 100%, MPa           | 20,9       | 11,7min                 |
| Alongamento na Ruptura, %    | 136        | 100min                  |
| Tensão de Ruptura, Mpa       | 27,2       | 20,7min                 |

**[060]** Também é observado um acréscimo na resistência ao rasgamento e na resistência à abrasão em que há a incorporação de MWCNT. A variação de 15% obtida entre as amostras no ensaio de deformação permanente à compressão é baixa, indicando uma boa propriedade de vedação. O valor de relaxação de stress é de 10,7%.

|                                 | HNBR MWCNT | Especificação N° E50159 |
|---------------------------------|------------|-------------------------|
| Propriedades Estruturais        |            |                         |
| Resistência ao Rasgamento, KN/m | 69,2       | -                       |
| Resistência à Abrasão, mm       | 65         | 75máx                   |
| Deformação Permanente, %        | 15         | 25máx                   |
| Relaxação de Stress, %          | 10,7       | -                       |

**[061]** A resistência química e térmica dos compostos é avaliada após imersão das amostras de borracha em óleo mineral com alto teor de aromáticos (óleo IRM 903) por um período de 70h na temperatura de 177°C. Os resultados obtidos demonstraram uma redução pouco significativa nas propriedades, dentro dos valores especificados.

|                              | HNBR MWCNT | Especificação N° E50159 |
|------------------------------|------------|-------------------------|
| Resistência Térmica/Química  |            |                         |
| Dureza Shore A, ptos         | 79         | 75 ± 5min               |
| Módulo a 50%, Mpa            | 8,9        | 7,58min                 |
| Alongamento na Ruptura, %    | 90         | 150máx                  |
| Tensão de Ruptura, Mpa       | 20,5       | 13,8min                 |
| Varição Dureza ptos          | -9         | -                       |
| Varição Módulo 50%, Mpa      | -6,9       | -                       |
| Varição Alongamento, %       | -46        | -                       |
| Varição Tensão de Ruptura, % | -6,7       | -                       |

**[062]** Conforme apresentado, observou-se um aumento significativo nos valores de resistência mecânica, módulo a 100% e na resistência ao rasgamento e à abrasão, pela adição de MWCNTs pelo método apresentado nessa invenção. Sendo esses atributos importantes para a obtenção de elementos de vedação com elevada especificações de resistência ao desgaste. Os valores de Deformação a Compressão Permanente (DPC) permaneceram abaixo de 25% conforme especificado para a maior parte de aplicações de elementos de vedação na indústria de O&G. Os resultados obtidos a partir dos ensaios de imersão demonstram claramente que as formulações desenvolvidas são adequadas para a utilização na presença de óleos, particularmente importante para a aplicação nos setores de O&G, além de uma elevada resistência térmica do material.

### Testes de vedação

**[063]** Para a avaliação do desempenho de vedação são preparados selos protótipos, nos quais se realizou dois tipos de testes (estático e dinâmico) adaptados de uma norma referente ao sistema de qualificação de equipamentos submarinos da indústria de óleo & gás, API 6A – *Specification for Wellhead and Christmas Tree Equipment*.

**[064]** Os testes estático e dinâmico são realizados de modo consecutivo para cada par de protótipos, utilizando-se fluido hidráulico à base de etileno glicol (HW). Os protótipos foram colocados nos alojamentos do pistão e inserido dentro do cilindro externo do dispositivo de teste. No teste estático, aplicou-se a pressão pela entrada de fluido até em torno de 10.000 psi, mantendo durante 3 minutos com variação da pressão de 0,15%. Para o teste dinâmico, aplicou-se a pressão pela entrada de fluido até 5.000 psi, mantendo durante 3 minutos com variação da pressão de 0,15%, executando 348 ciclos de deslocamento do pistão. Quatro corpos de provas foram utilizados, os selos A, B, C e D, onde os selos A e B são ensaiados simultaneamente e os selos C e D são ensaiados simultaneamente. Os selos possuem a mesma formulação.

**[065]** Como resultado, os protótipos testados tiveram êxito na avaliação do desempenho de vedação tanto no teste estático com 10.000 psi, ilustrado pelas figuras 2 e 3, quanto no teste dinâmico com 5.000 psi, ilustrado pelas figuras 4 e 5, com 348 ciclos de deslocamento do pistão cujos critérios de aceitação são baseados em especificação interna de aplicação em equipamentos submarinos para O&G.

### Aplicações

**[066]** Considerando-se as propriedades e resultados obtidos, a presente invenção apresenta compostos de borracha otimizados para o uso como elementos de vedação, mais particularmente para ambientes de alta pressão, com elevada incidência de falhas por gap extrusão. O composto obtido reúne características de elevadas propriedades físico-mecânicas, de resistência a abração, ao rasgo e ao envelhecimento químico termicamente acelerado, além

de apresentar uma elevada resistência às falhas estruturais e manutenção do poder de vedação.

**[067]** As principais aplicações da formulação são o uso como elementos de vedação em especial para regimes com altos requisitos de operação, como o caso do ambiente do pré-sal brasileiro. Os principais produtos relacionados são também conhecidos como ‘anéis de vedação’, relacionados a ciclos de compressão e descompressão, e também materiais de preenchimento para união de peças mecânicas, ou “*gaskets*”, onde não há ciclos de descompressão.

**[068]** Exemplos de aplicações da formulação desenvolvida incluem a fabricação de elementos de vedação e/ou em componentes de juntas de vedação para uso em linhas de produção, tubulações, conexões, válvulas, eixos de bombas rotativas e hastes em cilindros hidráulicos, de amplo uso pela indústria em geral em especial nos setores de setores de O&G, química, mineração, naval, automobilístico e aeroespacial.

### **Reivindicações**

1. COMPÓSITO, caracterizado por compreender uma borracha nitrílica hidrogenada como matriz, nanotubo de carbono multicamada, negro de fumo e aditivos.
2. COMPÓSITO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato da borracha nitrílica hidrogenada compreender um teor de 36% de massa molar de ACN e 4% de instauração residual.
3. COMPÓSITO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do nanotubo de carbono multicamadas compreender uma razão de aspecto maior que 150, uma faixa de comprimento de 1-30 $\mu$ m, uma área superficial de 250-450 m<sup>2</sup>/g e uma fração de oxidação especificada de 5-20 wt.%.
4. COMPÓSITO, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato do nanotubo de carbono multicamadas compreender preferencialmente uma faixa de comprimento de 1-5  $\mu$ m.
5. COMPÓSITO, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato da fração de oxidação especificada preferencialmente estar numa faixa 12-15 wt.%.
6. COMPÓSITO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato dos aditivos serem um tensoativo ou auxiliar de fluxo, um complexo de ativação de vulcanização ou complexo de aceleração de vulcanização, um agente antioxidante e um sistema de cura.
7. COMPÓSITO, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato do sistema de cura compreender um agente de cura e um co-agente de cura.
8. COMPÓSITO, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato dos aditivos compreenderem preferencialmente o auxiliar de fluxo e o complexo ativador de vulcanização.
9. COMPÓSITO, de acordo com as reivindicações 6 a 8, caracterizado pelo fato do auxiliar de fluxo ser ésteres de ácidos graxos alifáticos de alto peso molecular ou compostos semelhantes; o ativador de vulcanização ser óxido de zinco, ácido esteárico, ácido palmítico, ácido láurico, sais de zinco, óxido de

zinco ou enxofre; o agente antioxidante ser um composto de 70% Difenilamina e derivados e 30% sílica ou compostos orgânicos contendo grupamentos de amina, fenóis, fosfatos e tioésteres; e o sistema de cura ser Di-(t-butilperoxi-isopropil)-benzeno e Coagente Trialilisocianurato.

10. COMPÓSITO, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato do complexo ativador de vulcanização ser preferencialmente óxido de zinco e ácido esteárico.

11. COMPÓSITO, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato do agente antioxidante ser preferencialmente o composto de 70% Difenilamina e derivados e 30% sílica.

12. COMPÓSITO, de acordo com as reivindicações 1-11, caracterizado pelo fato da borracha nitrílica hidrogenada compreender 100 phr; do negro de fumo estar numa faixa de 57,0-62,0 phr; do nanotubo de carbono multicamadas estar numa faixa 1,5-5,0 phr; do auxiliar de fluxo estar numa faixa 1,0-4,0 phr; do óxido de zinco estar numa faixa de 2,0-8,0 phr; do ácido esteárico 0,5-3,5 phr; do agente antioxidante do composto de 70% Difenilamina e derivados e 30% sílica estar numa faixa de 1,0-4,0 phr; do Di-(t-butilperoxi-isopropil)-benzeno estar numa faixa de 7,0-12,0 phr e Coagente Trialilisocianurato estar numa faixa de 8,0 -14,0 phr.

13. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE UM COMPÓSITO POR ROTA SECA, caracterizado por compreender as seguintes etapas:

- i. a etapa (1) compreende na inspeção da composição e propriedades das matérias primas e fragmentação dos insumos e ambas são inseridas no misturador em condições ambientes evitando a exposição à umidade e temperatura;
- ii. a etapa (2) compreende na mistura dos materiais para a formação do material compósito; onde é a mistura é realizada no equipamento de câmara de mistura, a referida segunda etapa compreende as seguintes condições e ordem de adição:
  - Fator de preenchimento da câmara de mistura: 65%;
  - Velocidade de rotação dos rotores: 60 rpm;

- Tipo de rotor utilizado: tangencial;
  - Pressão do pilão: 6 kgf/cm<sup>2</sup>;
  - Temperatura inicial de mistura dos compostos: 60°C;
  - Tempo total de mistura: 8 min;
  - Temperatura aproximada de descarga: 136 °C;
- iii. a etapa (3) compreende a adição do sistema de cura, onde após o preparo do compósito em misturador fechado, o mesmo é acelerado, homogeneizado e laminado em formato de rolete, esta etapa ocorre em misturador aberto, para a incorporação de toda matéria prima, os compostos em formato de roletes, e durante a laminação os cilindros são laminados seis vezes e após a homogeneização, o cilindro é laminado quatro vezes para a obtenção espessura; e as seguintes condições são utilizadas em misturador aberto (cilindro) são:
- Velocidades dos rotores utilizados: 25 RPM dianteiro e 35 RPM traseiro;
  - Temperatura inicial dos cilindros: 50°C;
  - Razão de fricção: 1:1,4;
  - Tempo total da mistura: 10 min;
- iv. a etapa (4) compreende na moldagem do compósito não curado sob aplicação de pressão em moldes pré-fabricados na geometria de interesse;
- v. a etapa (5) compreende a vulcanização do compósito, onde a dita vulcanização compreende as seguinte condições: tempo ótimo de cura de 10-20 minutos, com aplicação de pressão manométrica na faixa 10-250kgf/cm<sup>2</sup> e na temperatura na faixa de 170-180°C, e posteriormente etapa de pós-cura por um período de 6 horas e numa temperatura de 180 °C.
14. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE UM COMPÓSITO POR ROTA SECA, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo da etapa (5) compreender um tempo ótimo de cura preferencialmente de 10-12 minutos.

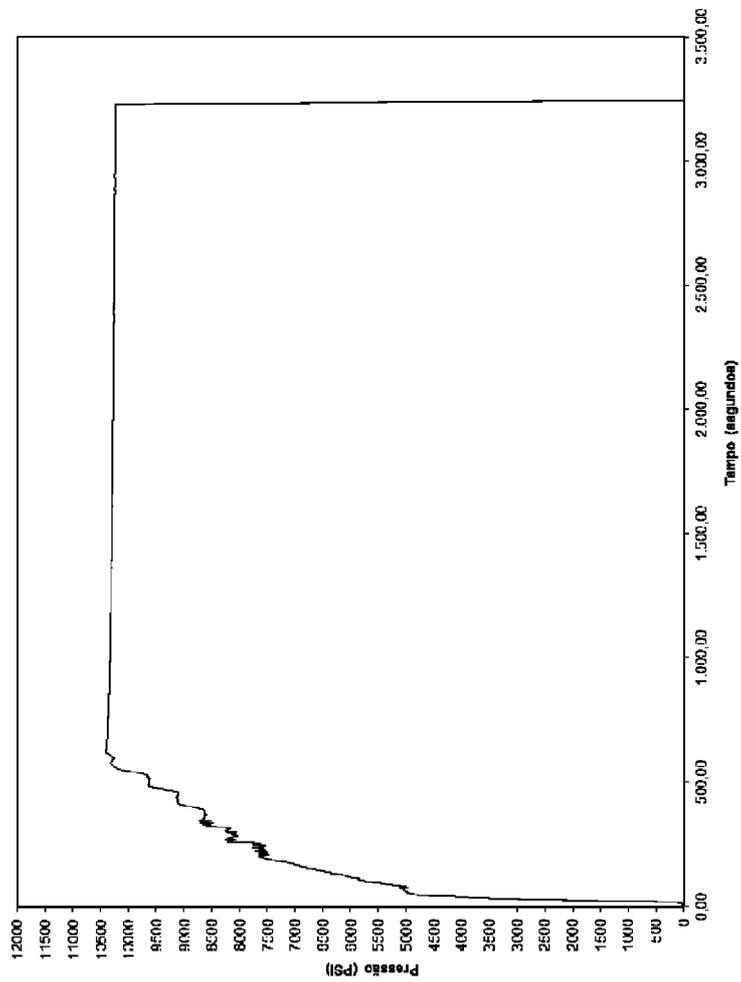
15. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE UM COMPÓSITO POR ROTA SECA, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo da etapa (5) compreender uma pressão manométrica preferencialmente de 220-250 kgf/cm<sup>2</sup>.

16. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE UM COMPÓSITO POR ROTA SECA, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato das etapas (4) e (5) ocorrerem simultaneamente.

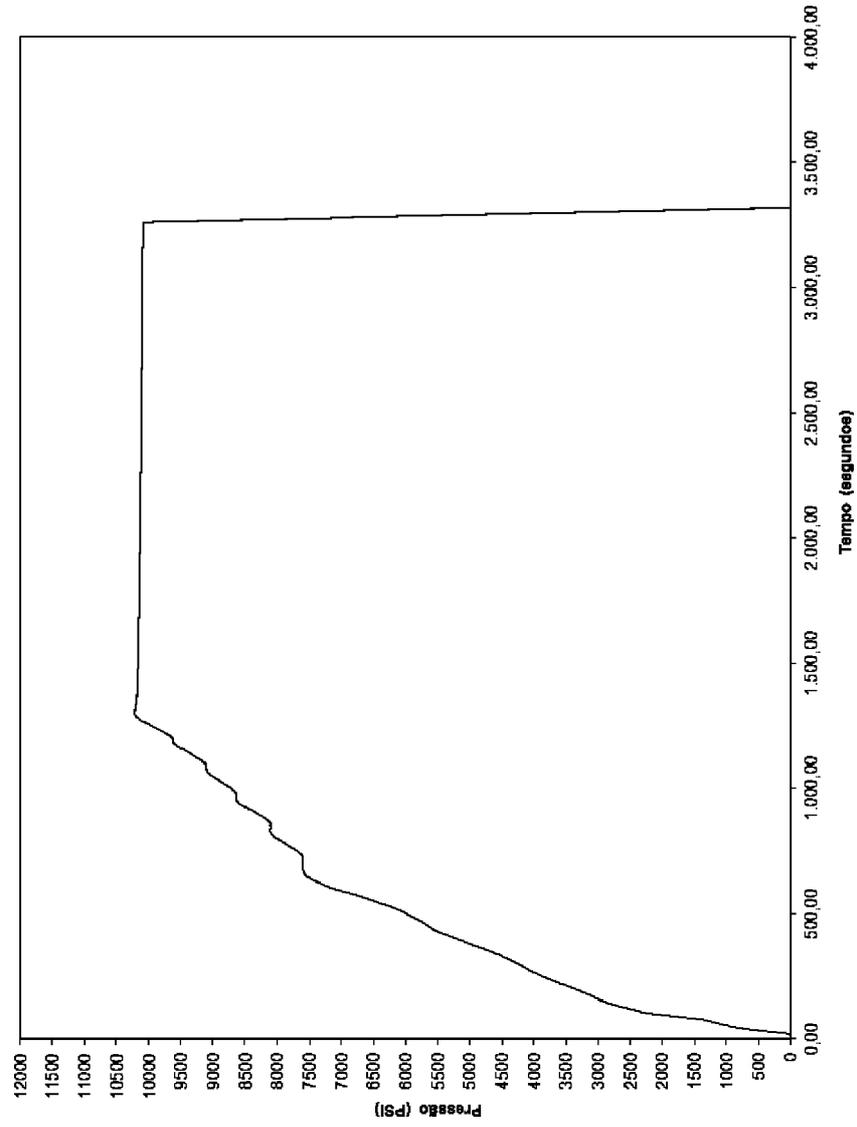
**Figura 1**



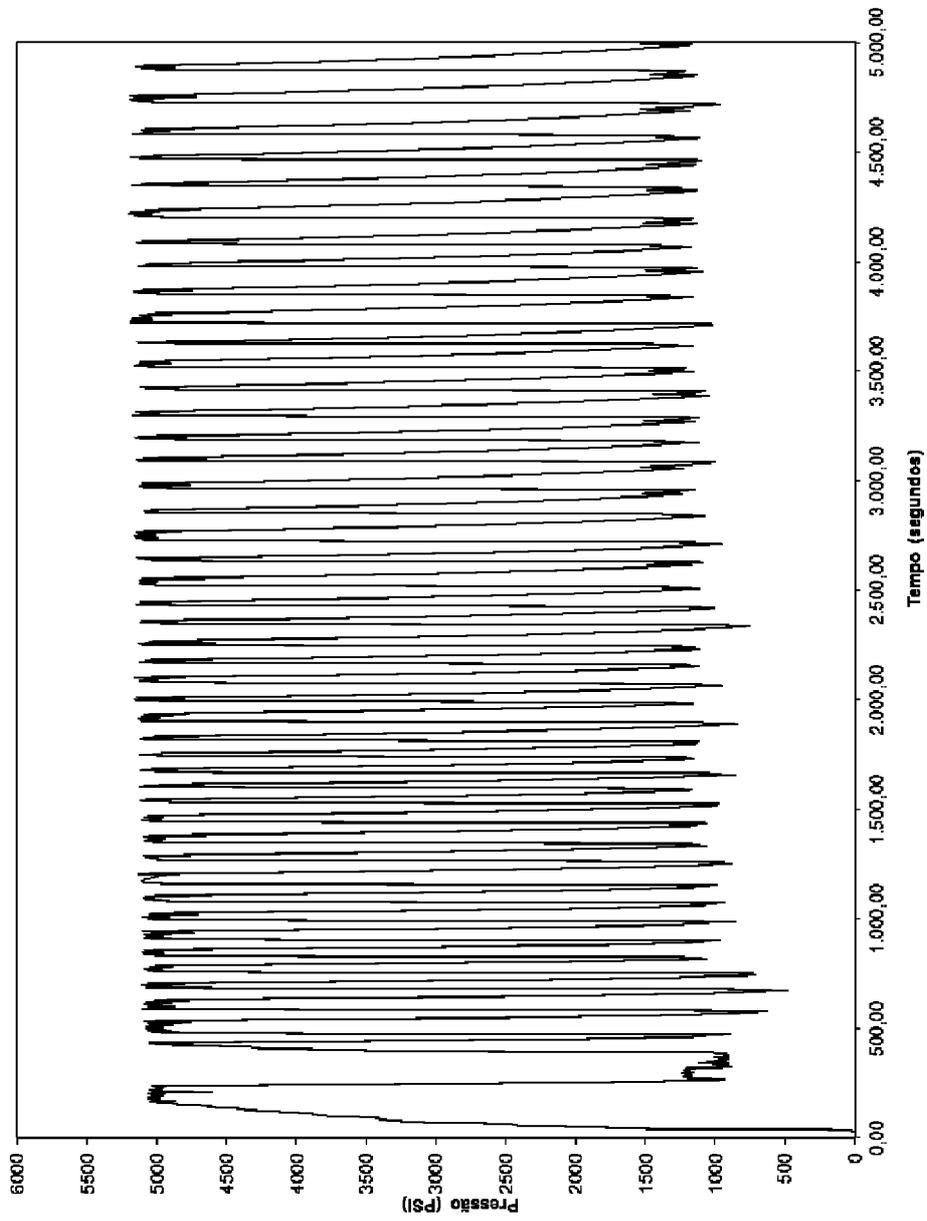
**Figura 2**



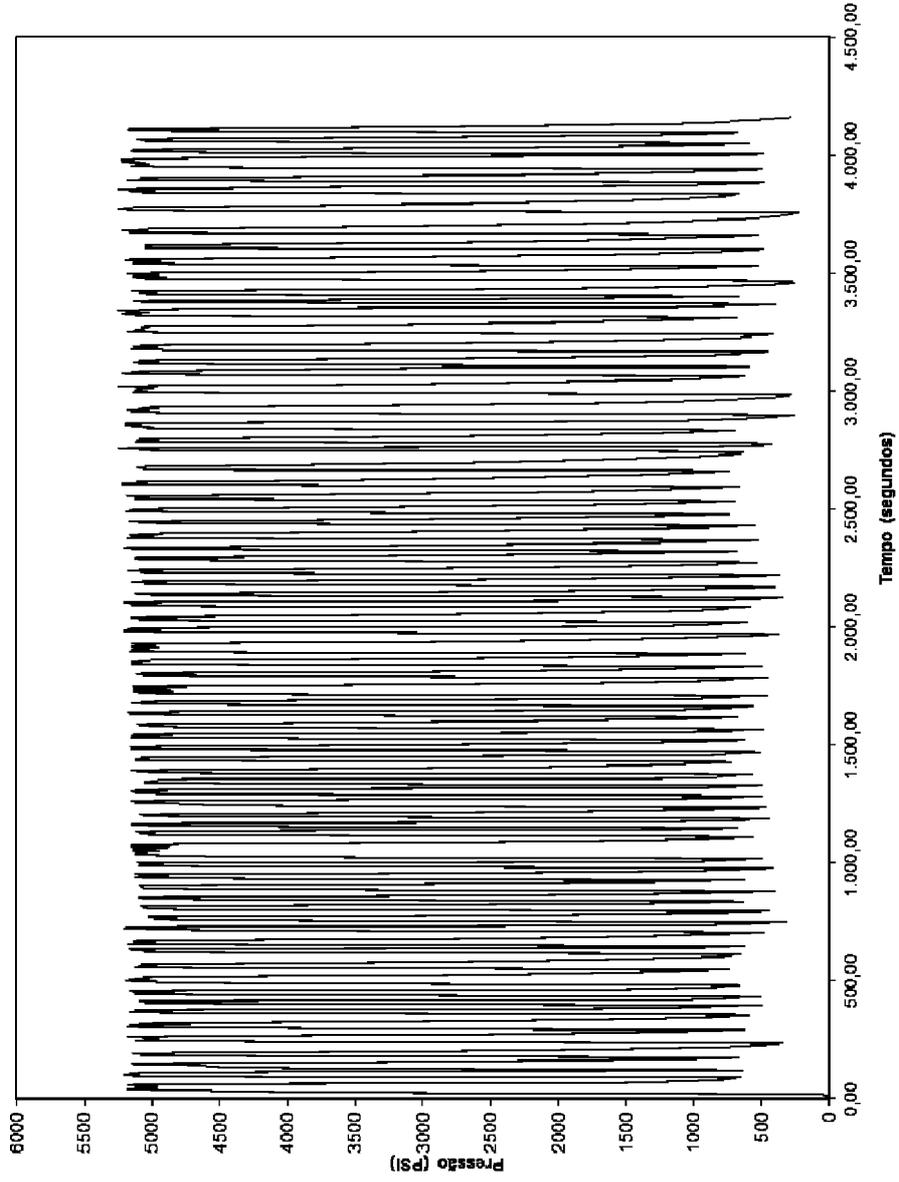
**Figura 3**



**Figura 4**



**Figura 5**



**Resumo****“COMPÓSITO E PROCESSO DE PRODUÇÃO DE COMPÓSITO POR ROTA SECA”**

A presente invenção trata de um compósito elastomérica de fácil processabilidade industrial para a produção de um compósito nano e micro estruturado reforçado por nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT). O processo de produção do compósito via rota seca evita a necessidade das nanoestruturas de carbono serem pré-tratadas ou evitando a utilização de solvente. O processo apresenta boa dispersão volumétrica, reforçando quimicamente a microestrutura do material produzido pela elevada interação interfacial entre as nanocargas e a matriz polimérica.