



República Federativa do Brasil

Ministério do Desenvolvimento, Indústria,
Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial



(21) BR 102023026878-1 A2

(22) Data do Depósito: 19/12/2023

(43) Data da Publicação Nacional:
01/07/2025

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE COMPÓSITO DE BORRACHA DE ESTIRENO-BUTADIENO E BORRACHA NATURAL REFORÇADO COM POLIURETANO RECICLADO E MÉTODO DE PREPARAÇÃO DO REFERIDO COMPÓSITO

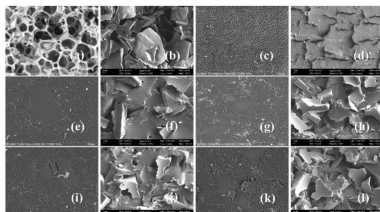
(51) Int. Cl.: C08L 75/00; C08L 21/00; C08J 3/05; C08J 11/04; C08G 18/00.

(52) CPC: C08L 75/00; C08L 21/00; C08J 3/05; C08J 11/04; C08G 18/00; (...).

(71) Depositante(es): UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JULIO DE MESQUITA FILHO.

(72) Inventor(es): RENIVALDO JOSÉ DOS SANTOS; CARLOS TOSHIYUKI HIRANOBE.

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE COMPÓSITO DE BORRACHA DE ESTIRENO-BUTADIENO E BORRACHA NATURAL REFORÇADO COM POLIURETANO RECICLADO E MÉTODO DE PREPARAÇÃO DO REFERIDO COMPÓSITO. O presente pedido de patente compreende um material compósito e um método de preparação do referido compósito, a partir dos resíduos de poliuretano, proveniente da indústria de refrigeração, incorporados às borrachas de estireno butadieno e natural vulcanizadas, que apresentam propriedades mecânicas e térmicas adequadas, para a produção de solados de calçados, tapetes para veículos, revestimento de pisos. Pertencendo ao campo da indústria, mais especificamente reciclagem de resíduos sólidos, contribui para a redução de impactos ambientais, além de fornecer a geração de novos materiais compósitos com aplicações industriais.



**COMPOSIÇÃO DE COMPÓSITO DE BORRACHA DE ESTIRENO-BUTADIENO E
BORRACHA NATURAL REFORÇADO COM POLIURETANO RECICLADO E
MÉTODO DE PREPARAÇÃO DO REFERIDO COMPÓSITO**

INTRODUÇÃO

[001] O presente pedido de patente compreende um material compósito e um método de preparação do referido compósito, a partir dos resíduos de poliuretano, incorporados às borrachas de estireno butadieno e natural vulcanizadas, gerando novos materiais para aplicação industrial. que apresentam propriedades mecânicas e térmicas adequadas, para a produção de solados de calçados, tapetes para veículos, revestimento de pisos.

CAMPO DE APLICAÇÃO

[002] O campo de aplicação está relacionado com a Indústria, mais especificamente a engenharia de materiais, criando novos materiais para a produção de solados de calçados, tapetes para veículos, revestimento de pisos.

ESTADO DA TÉCNICA

[003] A indústria de refrigeradores gera milhões de toneladas de resíduos de poliuretano (PU) todos os anos, o que pode causar prejuízos ambientais e problemas à saúde humana.

[004] O documento RO135741A2 refere-se à um compósito polimérico biodegradável à base de poliuretano reciclado e resíduo de borracha triturada pós-consumo funcionalizado com polidimetilsiloxano, para ser utilizado na indústria calçadista na confecção de solados, solas, palmilhas e similares. De acordo com uma modalidade da presente invenção o compósito polimérico é uma mistura de 70 a 100 partes em peso de resíduo de poliuretano termoplástico e 0 a 30 partes de resíduo de borracha funcionalizado com polidimetilsiloxano e 10 partes de agente compatibilizante polietileno enxertado com anidrido maleico PE-g-MA. O documento cita ainda que os resíduos são triturados com o auxílio de moinho de facas equipado com peneira de malha metálica de 6-9 mm, resultando em peças com

área superficial de no máx. 0,5 cm, seguidas de moagem criogênica e peneiradas em uma peneira com uma malha de 500 µm em tamanhos de 100-500 µm.

[005] Os ensinamentos de documento US6015856A descrevem um material de resina composta que exhibe excelentes propriedades físicas, que é formado pela adição de resíduos de resina de poliuretano semirrígida ou rígida a uma resina termoplástica reativa, uma resina não reativa, uma liga polimérica ou semelhante. Um primeiro tipo de material de resina compósita é composto por uma resina de poliuretano reticulado e uma resina reativa, uma resina não reativa ou uma liga de polímero, que é formada amassando a resina de poliuretano reticulado e a resina reativa, a resina não reativa ou liga de polímero a uma temperatura predeterminada ou mais. Um segundo tipo de material de resina compósita é composto por um produto de hidrólise de resina de poliuretano reticulado e uma carga sólida, que são misturados com uma resina não reativa e uma liga polimérica por amassamento. Um terceiro tipo de material de resina compósita é formado amassando uma resina de poliuretano reticulado que absorve umidade, uma resina reativa e uma dentre uma resina reativa, uma resina não reativa e uma liga de polímero composta de um material de borracha resiliente e uma resina termoplástica a uma temperatura não inferior à temperatura de hidrólise da resina de poliuretano reticulada e não inferior ao ponto de fusão da resina não reativa e da liga polimérica.

[006] O documento CN101376718B refere-se a um método de reciclagem de um material de poliuretano de rejeito. No método, o poliuretano rejeitado reciclado após a descontaminação é quebrado; então as partículas quebradas são alimentadas em um misturador alto; em seguida, inibidor químico, vesicante, borracha termoplástica de estireno-butadieno, poliéter ou poliéster poliálcool, isocianato e lubrificante são adicionados sucessivamente e misturados uniformemente. Os materiais uniformemente misturados são fundidos, extrudados, resfriados e puxados em tiras por uma máquina extrusora e, em seguida, são cortados em partículas por um granulador; as partículas de poliuretano obtidas são injetadas e moldadas por uma máquina de injeção ou moldadas por prensagem de molde em uma prensa de

bloco. A invenção visa fornecer um método de reciclagem de poliuretano desperdiçado que possa realizar regulação e controle da densidade e rigidez do poliuretano reciclado.

OBJETIVOS DA INVENÇÃO

[007] O principal objetivo da presente invenção é gerar um novo material compósito a ser utilizado nas indústrias de calçados, ajudando na reciclagem do resíduo de poliuretano, reduzindo assim danos ambientais.

VANTAGENS DA INVENÇÃO

[008] A presente invenção traz como vantagem o uso de resíduo de poliuretano como carga nos compósitos de borracha SBR/BN, fazendo com que o material apresente um comportamento similar aos materiais termoplásticos, como o polietileno de alta densidade e o policarbonato, apresentando curvas de tensão *versus* deformação com baixa resistência elástica, mas alta resistência plástica, garantindo assim um material com custos reduzidos.

DESCRIÇÃO DETALHADA DAS FIGURAS

[009] A Figura 1 exibe imagens do microscópio eletrônico de varredura (MEV) das amostras antes e depois de serem submetidas a um processo mecânico (por exemplo, micronização e testes de tensão-deformação), em que: a Figura 1a apresenta o corte transversal de uma estrutura celular na espuma de PU; a Figura 1b mostra que o processo de reciclagem mecânica afeta a microestrutura da espuma rígida de PU consideravelmente, produzindo bordas afiadas que se assemelham a uma estrutura vítrea; a Figura 1c indica claramente que a superfície do compósito não preenchido é mais rugosa que a dos seus homólogos, mas apresenta alta homogeneidade na mistura de polímeros e agentes de vulcanização; a Figura 1d mostra a presença de ranhuras resultantes da deformação plástica após a fratura; as Figuras 1e e 1g são micrografias dos compósitos preenchidos com 10 e 20 phr (partes por cem de borracha) de PU, respectivamente, que mostram uma superfície mais lisa devido à boa dispersão e interação matriz-carga; no entanto, a adição de 30 e 40 phr de PU conforme demonstrado nas Figura 1i e

1k, respectivamente, produzem incrustações na superfície dos compósitos que são causadas por excesso de cargas. A incorporação de cargas e a tensão que levou à ruptura alteraram significativamente a morfologia dos compósitos, como pode ser visto nas Figuras 1f, 1h, 1j e 1l, que se concentram nas fraturas. À medida que mais enchimento (carga) foi adicionado, a superfície tornou-se mais áspera porque as bordas dos resíduos de PU surgiram. De modo geral, houve boa interação entre a matriz polimérica e as cargas, que atuaram como adições às cadeias poliméricas. Porém, devido a essas arestas vivas e à nova microestrutura em formato de fio da borracha, as cargas danificaram esta última e tiveram um efeito negativo nas propriedades elásticas dos compósitos.

[010] A Figura 2 apresenta as imagens (MEV) e a espectroscopia de Raios-X por energia dispersiva (EDS) de três amostras: resíduo de poliuretano micronizado, SBR/BN não preenchido (SNP_0) e compósito SBR/BN preenchido com 40 phr de PU (SNP_{40}).

[011] A Figura 2a2 indica que o resíduo de PU é composto por aproximadamente 74,6% de carbono e 25,28% de oxigênio (de PU comercial). A sílica é uma impureza causada pelo fato desse material estar envolvido na desmontagem de geladeiras e na reciclagem mecânica de PU.

[012] A Figura 2b2 é o espectrograma EDS do SBR/BN não preenchido. A região em análise mostra a presença de zinco, que está relacionado ao óxido de zinco (utilizado como ativador no processo de vulcanização), e enxofre (utilizado como agente reticulador). Esta região não mostra a presença de sílica, que é adicionada durante a formulação dos compósitos para melhorar suas propriedades mecânicas (por exemplo, dureza e resistência à abrasão). A Figura 2c2 mostra a presença de todos os espectros mencionados acima.

[013] A Figura 3 exibe um gráfico de curva polinomial que mostra força da resistência ao rasgo dos compósitos SBR/BN.

[014] A Figura 4 é um gráfico tensão x deformação dos compósitos. Na Figura 4, há uma transição clara entre o comportamento elástico da mistura não preenchida e

um comportamento mais rígido dos compósitos preenchidos. O compósito não preenchido exibiu uma curva típica de materiais elásticos, flexíveis e resilientes. A adição de 10 phr de PU ao compósito gerou uma curva intermediária entre materiais elásticos e rígidos. A incorporação de 20, 30 e 40 phr tornou o material mais rígido quando a tensão elástica máxima variou de 2 a 4,5 MPa. Acima desse valor, o compósito passou a apresentar deformação plástica até romper, comportamento semelhante ao dos materiais termoplásticos.

[015] A Figura 5 são gráficos que apresentam a curva de regressão linear para os compósitos sem preenchimento (Figura 5a), com 10, 20, 30 e 40 phr (Figuras 5b, 5c, 5d e 5e respectivamente) que foi traçada para estimar as constantes C_1 e C_2 , obtidas pelo método *Mooney-Rivlin* método usando dados obtidos nos testes de resistência à tração.

[016] A Figura 6 é um gráfico que mostra a densidade de reticulação de compósitos de referência (SNP_0) e compósitos SBR/BN preenchidos com resíduo micronizado de PU medida por dois métodos: *Flory-Rehner* (linha preta) e *Mooney-Rivlin* (linha vermelha) Os valores estimados pelo método *Mooney-Rivlin* são maiores do que aqueles obtidos por sua contraparte *Flory – Rehner*. Isso pode estar relacionado a uma forte interação matriz-enchimento como uma resposta às tensões a que os corpos de prova estão submetidos até apresentarem deformação plástica (em testes de tensão-deformação).

[017] A Figura 7a é um gráfico que mostra uma relação linear com um declive positivo. Os parâmetros a e b são constantes, com valores de 0,7326 e 0,2468, respectivamente, e coeficiente de correlação (R) de 0,9666. De acordo com Lorenz e Park, o quanto mais íngreme for o declive, maior será a interação enchimento-borracha, desde que a referida inclinação seja superior a 0,7. O valor encontrado neste estudo foi de 0,7, o que indica um preenchimento forte – interação enchimento-borracha. Embora todos os compósitos tivessem a mesma formulação e sistema de reticulação.

[018] A Figura 7b é um gráfico que mostra uma diminuição em Q_f/Q_g à medida que a quantidade de carga foi aumentou. Isto está associado a uma melhoria nas propriedades mecânicas, o que é atribuído a uma forte interação interfacial entre as cadeias de elastômeros e os resíduos de PU. Este reforço resulta de uma interação dipolo-dipolo molecular entre o grupo CO e o enxofre e ligações cruzadas de pontes de hidrogênio entre os grupos NH nos compósitos de borracha.

[019] A Figura 8 é um gráfico que apresenta os espectros de FTIR dos resíduos de PU e das misturas SBR/BN não preenchidas e preenchidas. Eles revelam a composição química das formulações e confirmam a presença de grupos funcionais. Nos espectros do compósito SBR/BN não preenchido, os picos de SBR são predominantes porque sua formulação é 70 phr de SBR e 30 phr da BN. Todos os compósitos preenchidos exibiram espectros, o que confirma que a interação borracha-carga ocorre fisicamente sem gerar novas bandas nos espectros dos compósitos.

[020] A Figura 9 são gráficos que mostram as curvas TG (Figura 9a) e DTG (Figura 9b) obtidas de uma amostra micronizada de resíduos de PU e dos compósitos elastoméricos formulados com e sem o referido PU como carga (SBR/BN 70/30 phr). Três eventos de perda de massa podem ser observados. A primeira perda de peso (entre 186 e 221°C) representa 1% do peso total das amostras, e é atribuído à volatilização do óleo de processo ou outros aditivos de vulcanização que possuem baixo ponto de ebulição. A segunda perda de massa (25%, com pico em 350°C) se deve à decomposição da borracha natural (BN). No entanto, cerca de 7% desta perda deve-se à decomposição do segmento duro dos resíduos de PU na borracha. Esta segunda perda também mostra que a quantidade de resíduos de PU nos compósitos afetaram sua decomposição que consistia em materiais inorgânicos presentes na amostra (por exemplo, sílica, zinco e outros aditivos químicos usados no processo de cura) e poluentes contidos nas placas de poliuretano empregadas na indústria de refrigeração.

[021] A Figura 9b mostra que os materiais apresentaram quatro picos de degradação. O primeiro (61°C) está associado a liberação de água e materiais voláteis nos resíduos de PU, enquanto o segundo (150°C) está relacionado à remoção de materiais de baixa estabilidade térmica presentes no SBR/BN misturas e os aditivos de vulcanização. O terceiro pico (350°C) sinaliza a decomposição da borracha natural. No entanto, sobrepõe-se à decomposição dos resíduos PU (visível a 308°C) – mais especificamente, o do segmento de uretano nos resíduos. Finalmente, o quarto pico marca a degradação térmica das misturas SBR/BN, que ocorre em duas etapas: primeira BN (350°C) e então SBR (422°C). O pico em 448°C observado na degradação dos resíduos de PU por si só está relacionada ao segmento macio (poliol) do referido PU. Porém, este pico não está presente nas blendas SBR/BN.

[022] A Figura 10 apresenta os solados de SBR/BN preenchidos com resíduos de PU.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[023] Os materiais para a composição do compósito são, borracha sintética de estireno butadieno (SBR 1502), com viscosidade *Mooney* superior a 49,0 (medida a 100°C) e teor de estireno de 23,5%, e borracha natural (BN) da variedade CCB (Crepe Claro Brasileiro) com viscosidade *Mooney* superior 98,0 (medido a 100°C) que foram adquiridos da empresa DLP Indústria e Comércio de Borracha e Artefatos LTDA (São Paulo, Brasil). O resíduo de poliuretano (PU) foi adquirido da Metalfrio (fabricante de aparelhos de refrigeração no Mato Grosso do Sul, Brasil), moído e peneirado para obtenção de granulometria inferior a 30 *mesh*. Outros reagentes foram adquiridos comercialmente e utilizados sem qualquer tratamento prévio: agentes ativadores (óxido de zinco (99,8%, AS, néon) e ácido esteárico (95%, AS, Scientific Exotic), agente de cura (enxofre 99,5%, Scientific Exotic), antioxidante (*Vulkanox*® 99%, Lanxess), plastificantes (óleo de processo (98%, Merck), polietilenoglicol ou PEG 4000 (99%, Merck) e anidrido maleico (ácido 99,5%, Merck) com 3% dependendo da quantidade de PU), aceleradores de

vulcanização (dissulfeto de benzotiazil ou MBTS (99%, Basile Química) e dissulfeto de tetrametiltiuram ou TMTD (99%, Basile Química), dióxido de silício precipitado (99% SiO₂)) CPS180 fornecido pela Copasil Química Industrial LTDA (São Paulo, Brasil), e *Chartwell* C-515.71 HR (um promotor de adesão de amino) fornecido pela Aodran do Brasil Comércio de Produtos Químicos LTDA (São Paulo, Brasil).

[024] Os compósitos foram preparados em duas etapas. Na primeira etapa foram definidas as proporções da borracha (70 phr de SBR e 30 phr de BN), em que phr é partes por cem de borracha; as quantidades de resíduos de PU (0, 10, 20, 30 e 40 phr); e a quantidade de reagentes a serem incorporados ao composto de borracha com base em parâmetros previamente estabelecidos.

[025] Na segunda etapa, o SBR e a BN foram mastigados em um moinho de borracha de dois rolos *Makintec* 379 M a 65°C com atrito de 1:1,25. Após homogeneização da mistura, foi incorporado os reagentes de ativação e processamento (óxido de zinco, ácido esteárico, polietilenoglicol, *Vulkanox*®, óleo de processamento, sílica, *Chartwell* e anidrido maleico) e o preenchimento (resíduo de PU). Em seguida, foi incorporado o reagente de reticulação (enxofre) e os aceleradores de vulcanização, ou seja, dissulfeto de benzotiazila (MBTS) e dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD).

[026] A Tabela 1 mostra as formulações empregadas nestes compósitos.

Tabela 1 – Formulações de compósitos SBR/BN com diferentes quantidades de resíduos de PU.

Componentes	Quantidade dos componentes em phr				
	SNP ₀	SNP ₁₀	SNP ₂₀	SNP ₃₀	SNP ₄₀
SBR 1502	70	70	70	70	70
BN (CCB)	30	30	30	30	30
Óxido de zinco	5	5	5	5	5
Ácido esteárico	2	2	2	2	2
PEG 4000	2	2	2	2	2
Vulkanox® (antioxidante)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Óleo de processamento	3	3	3	3	3
Silica	5	5	5	5	5
Chartwell	1	1	1	1	1
Resíduo de PU	0	10	20	30	40
Anidrido maleico	0	0.3	0.6	0.9	1.2
Enxofre	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
MBTS (acelerador)	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
TMTD (acelerador)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Total	123.7	134	144.3	154.6	164.9

[027] Os compósitos foram vulcanizados em prensa hidráulica sob pressão de 3,0 MPa, a 160°C, e utilizando o tempo ótimo de cura, (t₉₀) % que representa 90% da vulcanização do composto, obtido por meio da curva de reometria, garantindo assim que todos os compósitos foram curados na mesma extensão.

[028] Os resultados do método *Mooney-Rivlin* (aplicado ao modelo de interação Lorenz-Park) mostraram uma forte interação interfacial entre a mistura de polímeros e a carga. Portanto, o compósito e o método de preparação do referido compósito apresentado no presente pedido de patente, garante um direcionamento correto e seguro do resíduo de PU proveniente da indústria de refrigeração, gerando novos empregos na coleta e destinação destes resíduos, além de produzir novos materiais com possibilidade de aplicação industrial.

REIVINDICAÇÕES

1. COMPÓSITO DE BORRACHA SBR/BN, **caracterizado por** compreender: preferencialmente de 10 a 40 phr (partes por cem de borracha) de poliuretano reciclado, em uma matriz de SBR/BN (Estireno-butadieno e borracha natural) com preferencialmente 70 phr de SBR e 30 phr de BN.

2. MÉTODO DE PREPARAÇÃO, o dito método **caracterizado pelas** etapas de:

- Moer e peneirar o resíduo de poliuretano até obter uma granulometria inferior a 30 *mesh*;
- Mastigar em moinho de borracha de dois rolos a 65°C e com atrito de 1:1,25, a proporção de 70 phr de SBR e 30 phr de BN;
- Incorporar os reagentes de ativação e processamento: óxido de zinco (5 phr), ácido esteárico (2 phr), polietilenoglicol 4000 (2 phr), *Vulkanox*® (1,5 phr), óleo de processamento (3 phr), sílica (5 phr), *Chartwell* (1 phr) e anidrido maleico mais o resíduo de PU, em que o anidrido maleico é adicionado nas quantidades de 0,3 phr em 10 phr de PU, 0,6 phr em 20 phr de Pu, 0,9 phr em 30 phr de PU ou 1,2 phr em 40 phr de PU;
- Incorporar o reagente de reticulação (enxofre) (2,3 phr) e os aceleradores de vulcanização MBTS (1,6 phr) e TMDT (0,3 phr);
- Vulcanização em prensa hidráulica sob pressão de 3,0 Mpa a 160°C, com tempo de cura de t_{90} - % do torque máximo.

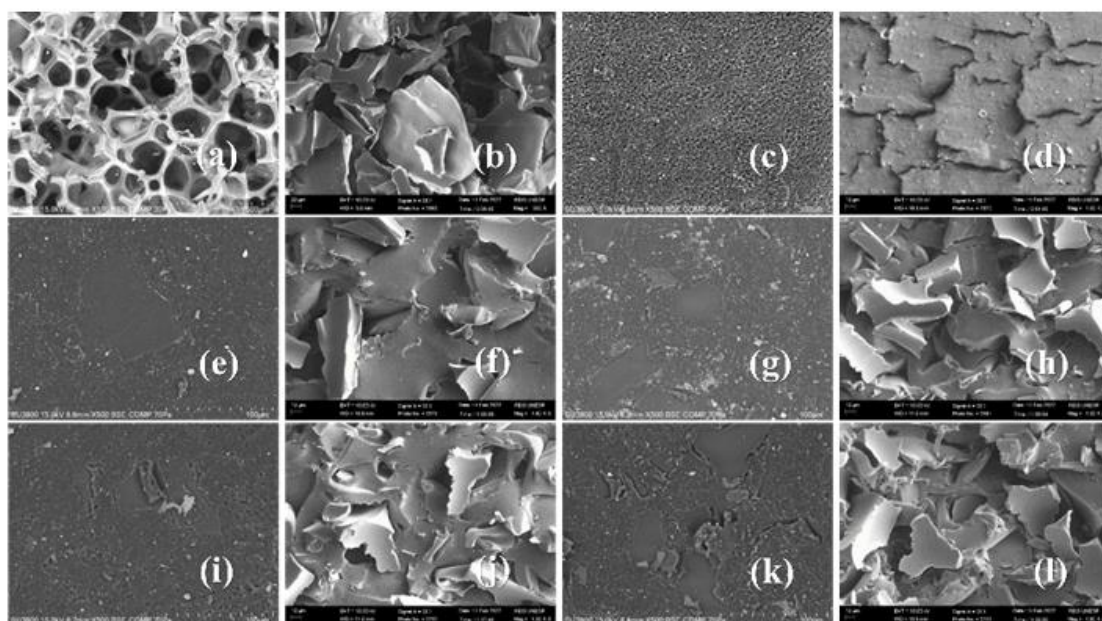


FIGURA 1

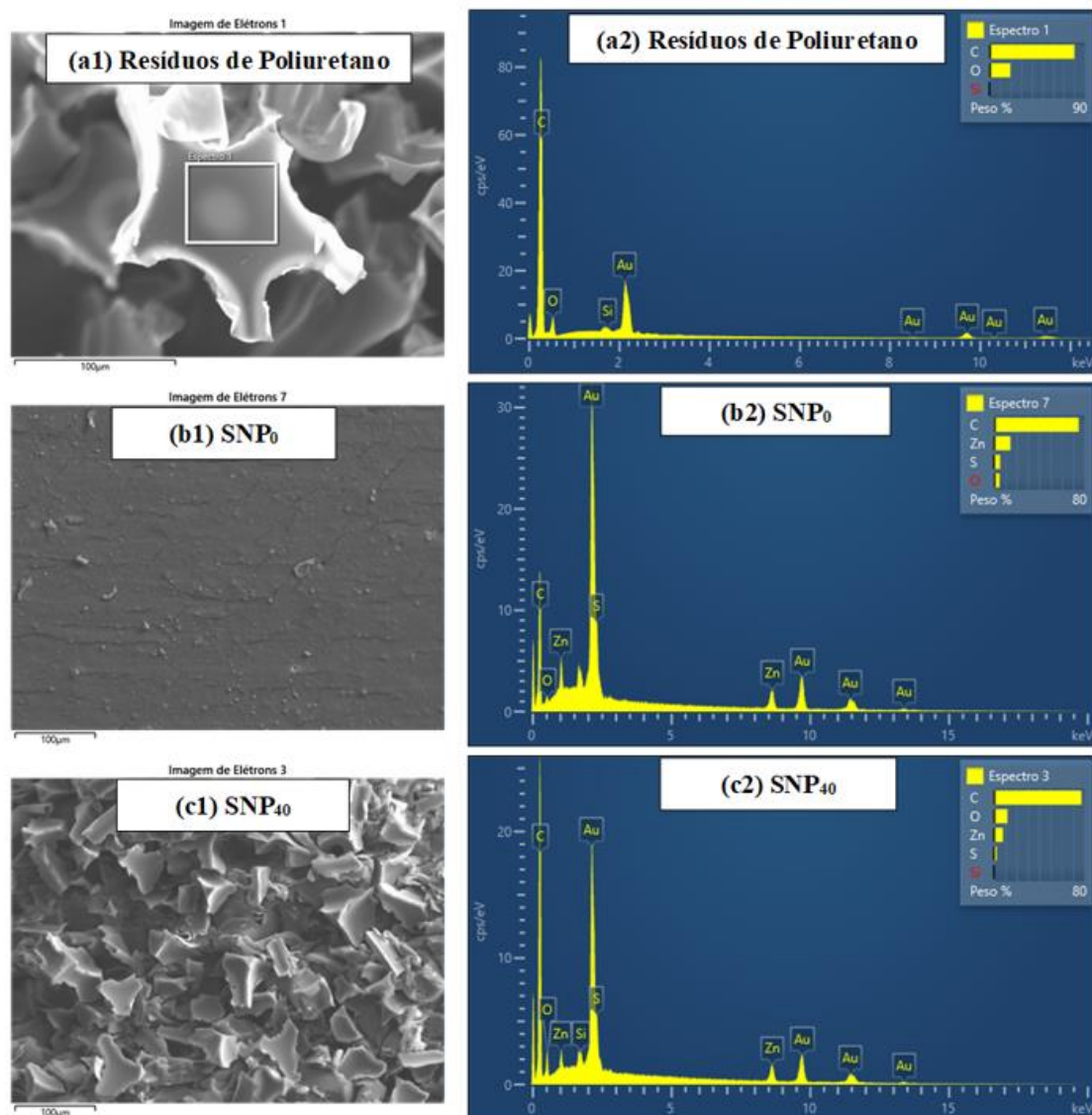


FIGURA 2

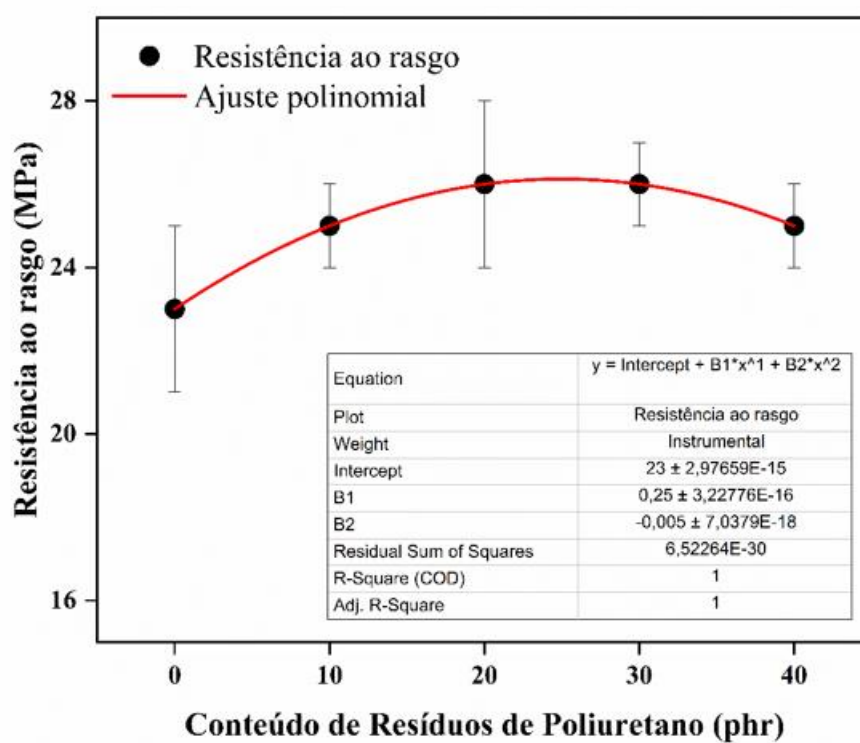


FIGURA 3

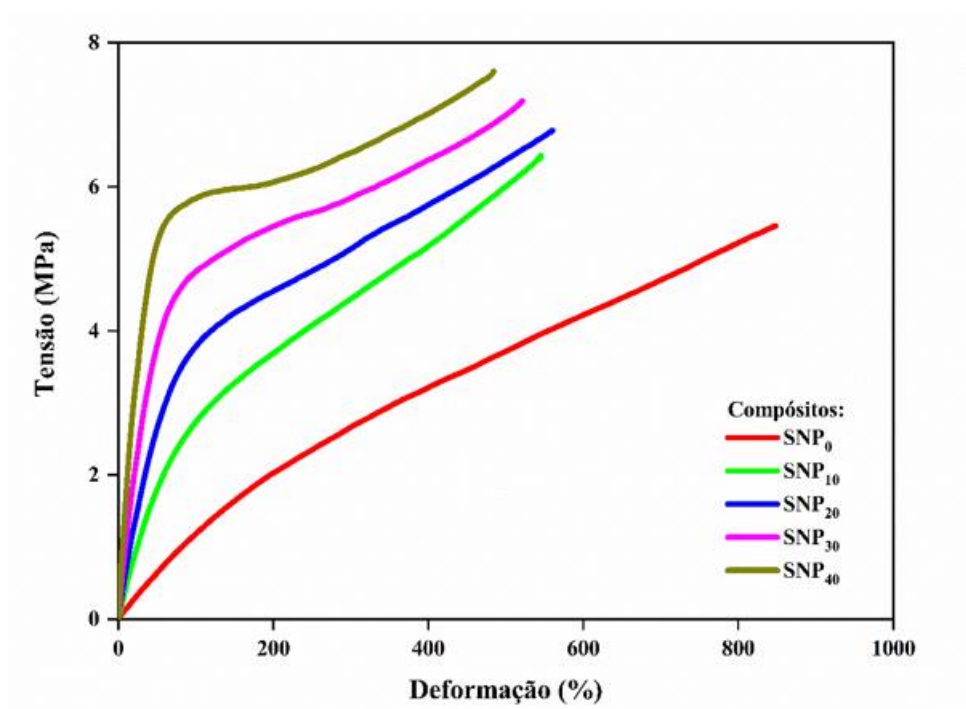


FIGURA 4

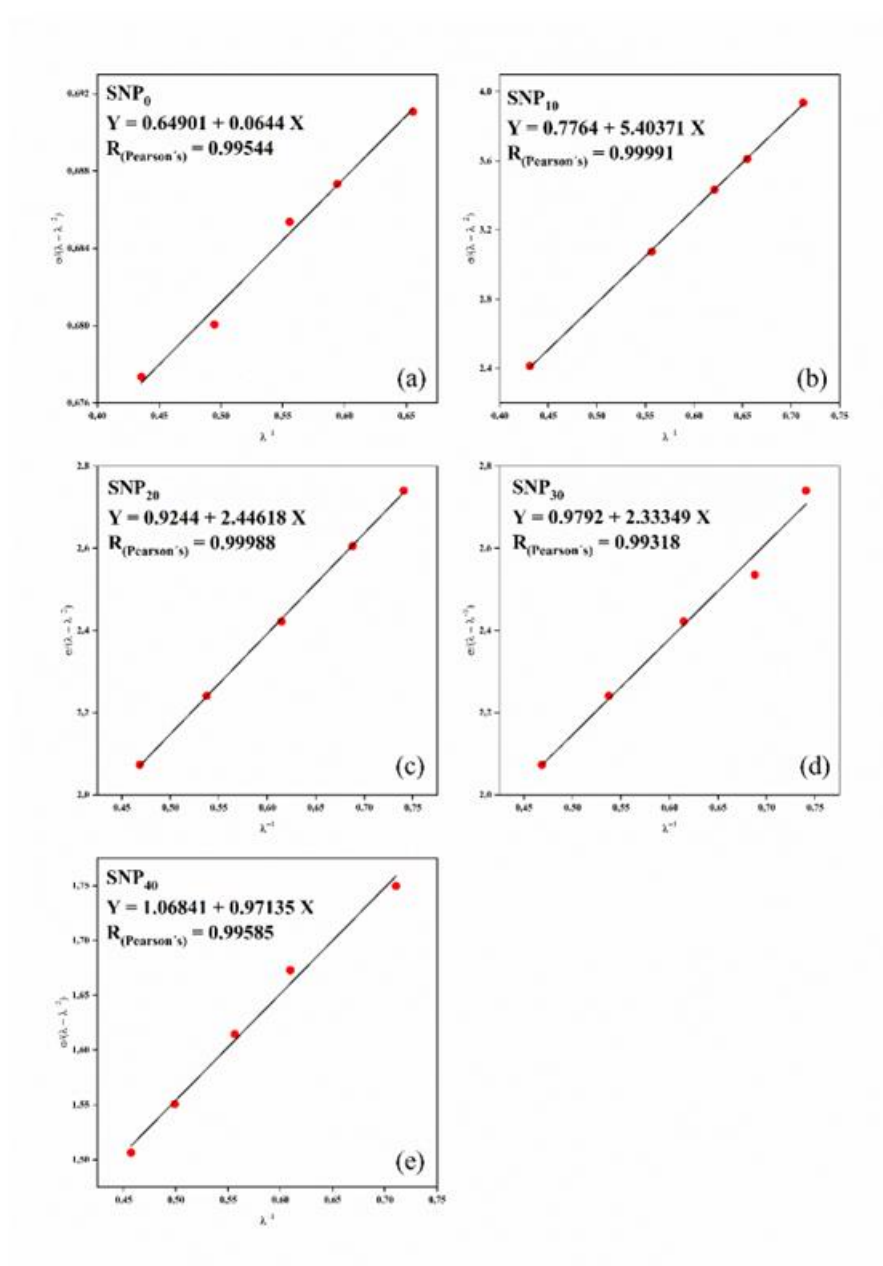


FIGURA 5

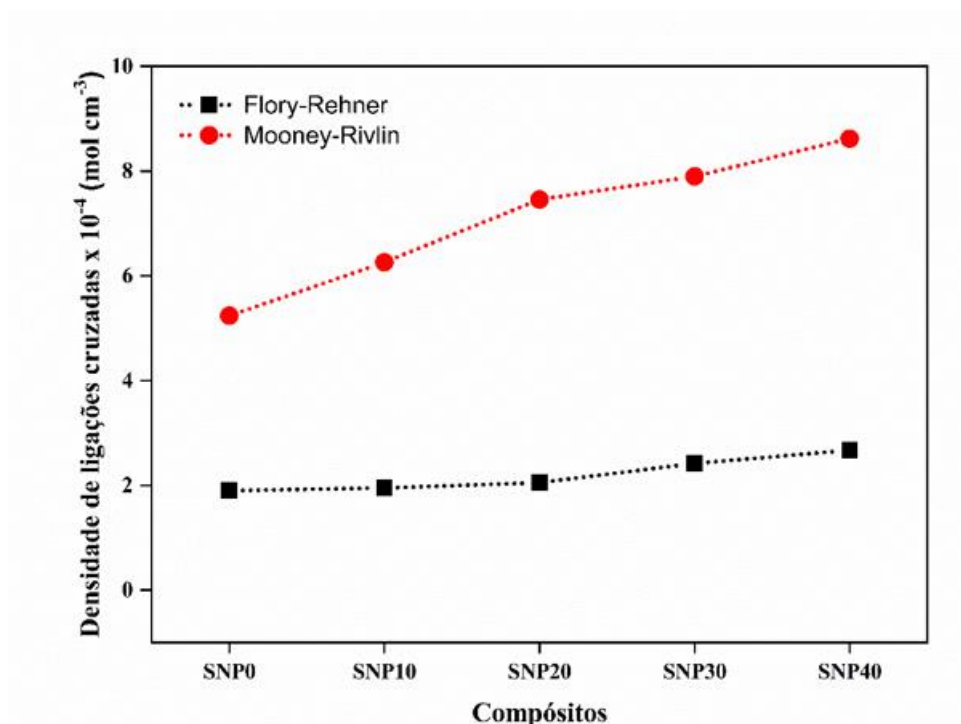


FIGURA 6

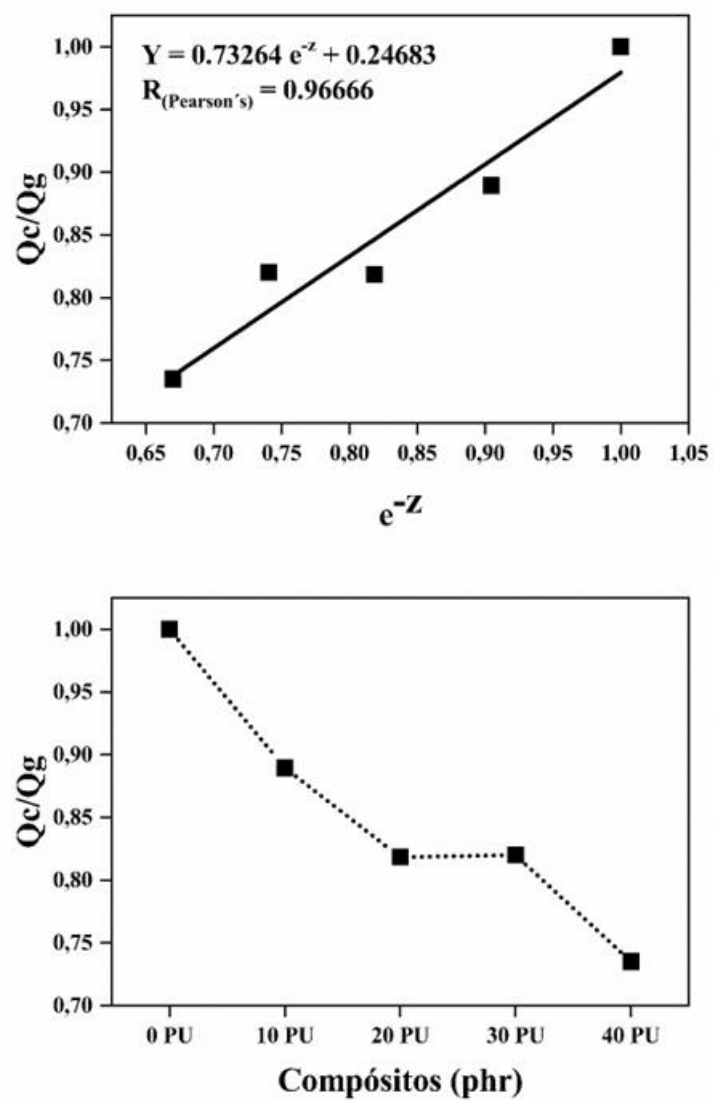


FIGURA 7

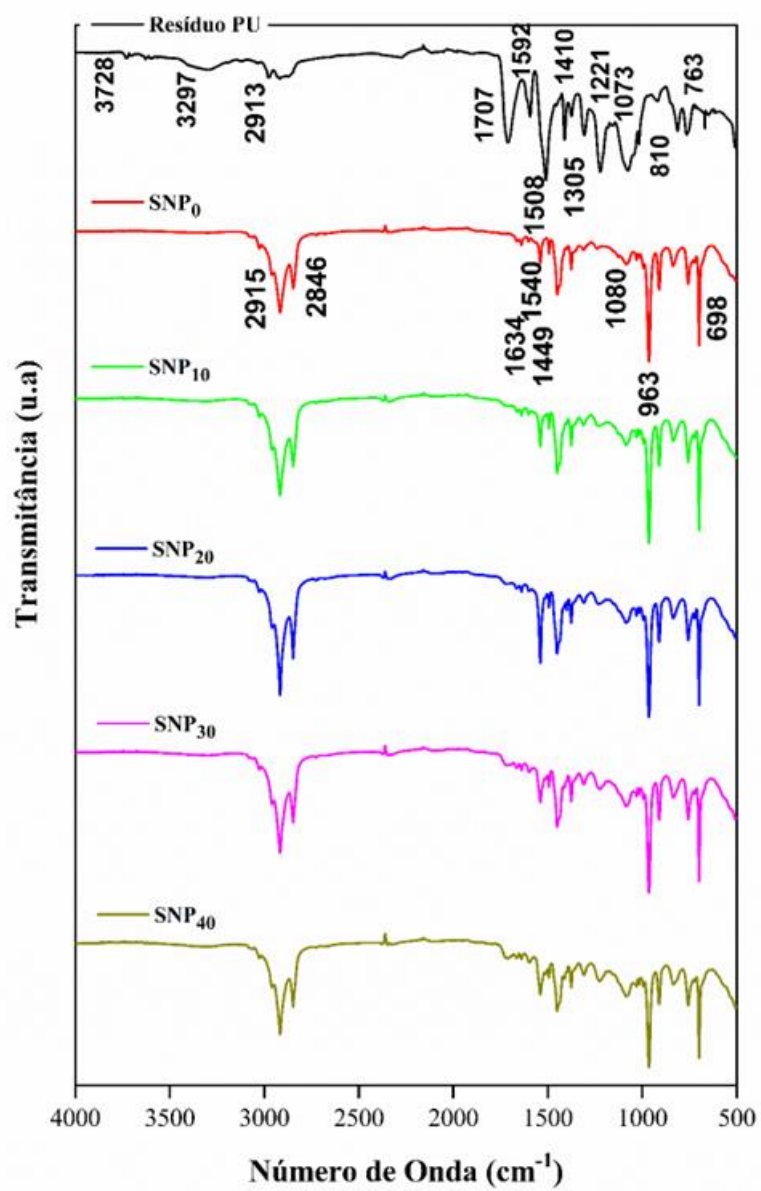


FIGURA 8

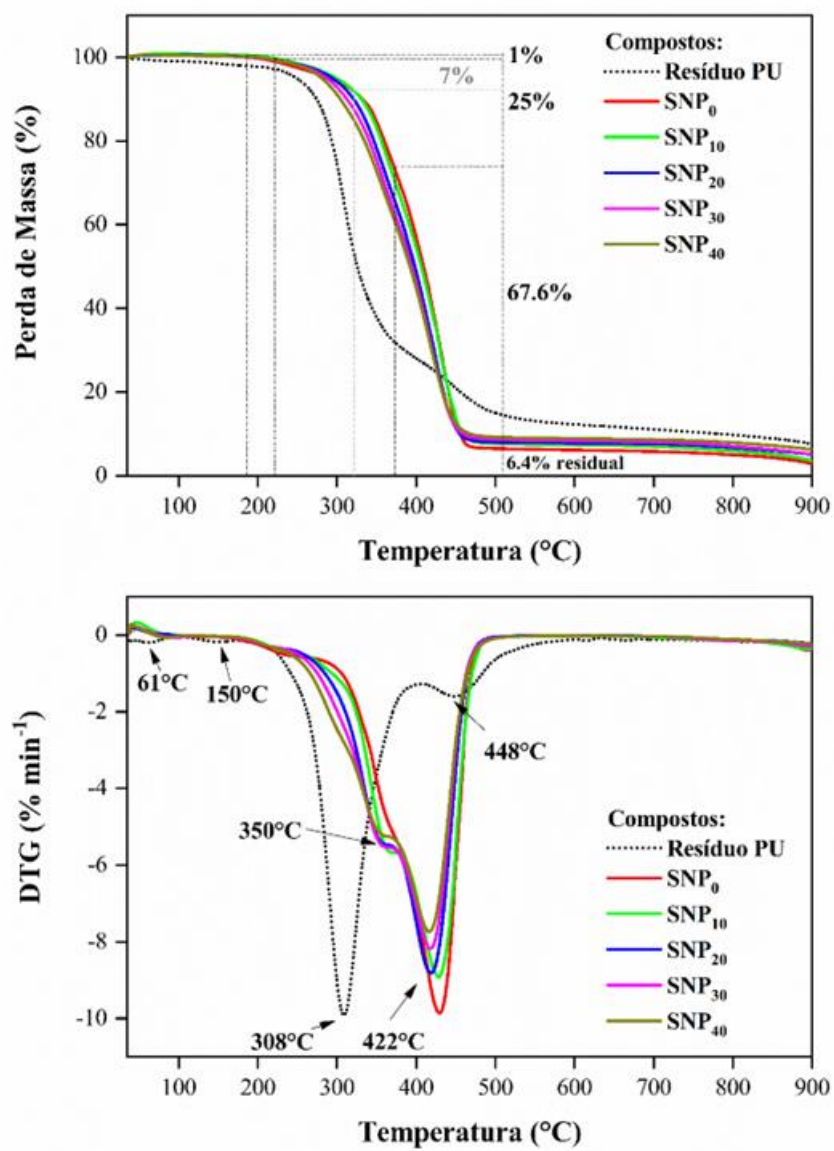


FIGURA 9



FIGURA 10

RESUMO

**COMPOSIÇÃO DE COMPÓSITO DE BORRACHA DE ESTIRENO-BUTADIENO E
BORRACHA NATURAL REFORÇADO COM POLIURETANO RECICLADO E
MÉTODO DE PREPARAÇÃO DO REFERIDO COMPÓSITO**

O presente pedido de patente compreende um material compósito e um método de preparação do referido compósito, a partir dos resíduos de poliuretano, proveniente da indústria de refrigeração, incorporados às borrachas de estireno butadieno e natural vulcanizadas, que apresentam propriedades mecânicas e térmicas adequadas, para a produção de solados de calçados, tapetes para veículos, revestimento de pisos. Pertencendo ao campo da indústria, mais especificamente reciclagem de resíduos sólidos, contribui para a redução de impactos ambientais, além de fornecer a geração de novos materiais compósitos com aplicações industriais.