



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

(21) **PI0619360-9 A2**

(22) Data de Depósito: 21/11/2006
(43) Data da Publicação: 27/09/2011
(RPI 2125)



* B R P I 0 6 1 9 3 6 0 A 2 *

(51) **Int.Cl.:**

C08K 3/00
C08K 9/06
C08K 5/544
C08K 3/04
C08K 3/22
C08K 3/36

(54) **Título:** COMPOSIÇÕES DE BORRACHA
COMPREENDENDO IMIDO ALCOXISSILANOS
INSATURADOS

(30) **Prioridade Unionista:** 28/11/2005 US 11/287.757

(73) **Titular(es):** Momentive Performance Materials Inc.

(72) **Inventor(es):** Ben Patel, Brennam Smith

(74) **Procurador(es):** NELLIE ANNE DANIEL SHORES

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2006045086 de
21/11/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/062053de
31/05/2007

(57) **Resumo:** COMPOSIÇÕES DE BORRACHA
COMPREENDENDO IMIDO ALCOXISSILANOS INSATURADOS Uma
borracha compreendendo um silano, uma carga e pelo menos uma
borracha selecionada do grupo consistindo de borracha de estireno-
butadieno derivada de polimerização em solução (S SBR) com de
cerca de 10 a cerca de 80% de teor de vinila; (ii) borracha derivada de
polimerização em emulsão; e (iii) borracha de butadieno com cerca de
5 a cerca de 99% de teor cis e de cerca de 0 a cerca de 60% de teor
de vinila.



"COMPOSIÇÕES DE BORRACHA COMPREENDENDO IMIDO
ALCOXISSILANOS INSATURADOS"

Campo da Invenção

A presente invenção refere-se a composições de
5 borracha compreendendo imidoalcoxissilanos cíclicos α, β -
insaturados.

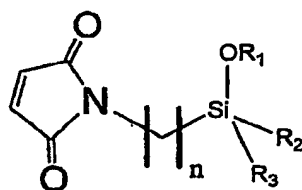
Antecedentes da invenção

Existem diferentes processos para produção de imi-
doalcoxissilanos cíclicos α, β -insaturados conhecidos na téc-
10 nica. Esses processos estão baseados na condensação de pre-
cursores de anidrido com aminoalcoxissilanos primários, e
produzem água como um dos subprodutos de reação. Tipicamen-
te, a água produzida é varrida da reação usando um ou mais
dessecativos químicos por exemplo, hexametildissilazano
15 (HMDZ) ou cloreto de trimetilsilila (TMSCI). Esses desseca-
tivos químicos devem ser usados em quantidades pelo menos
estequiométricas, o que torna esses processos economicamente
inexeqüíveis quando usados para produzir imidoalcoxissilanos
cíclicos α, β -insaturados numa grande escala comercial.

20 Um objeto da invenção dirige-se a composições de
borracha específicas composto pelo menos um imidoalcoxissi-
lano cíclico α, β -insaturado da invenção. Este e outros obje-
tos estão descritos mais adiante abaixo.

Sumário da Invenção

25 A presente invenção dirige-se a composições de
borracha compreendendo pelo menos um composto imidoalcoxis-
silano cíclico α, β -insaturado com a fórmula geral:



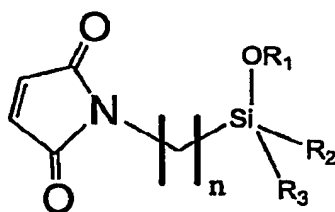
$$n = 1-20$$

onde R^1 é um grupo alquilenos ou cicloalquilenos de cerca de 1
 a cerca de 20 átomos de carbono ou um grupo arileno de 6 a
 cerca de 20 átomos de carbono, R^2 e R^3 são cada qual inde-
 5 pendentemente alcóxi, um grupo alquila ou cicloalquila de 1
 a cerca de 20 átomos de carbono, ou um grupo arila de 6 a
 cerca de 20 átomos de carbono, e n é um inteiro de cerca de
 1 a cerca de 20. A composição de borracha também contém pelo
 menos uma carga e pelo menos uma borracha selecionada do
 grupo consistindo de (i) borracha estireno-butadieno deriva-
 10 da da polimerização em solução (S-SBR) com cerca de 10 a
 cerca de 80% de teor de vinila; (ii) borracha derivada da
 polimerização em emulsão e (iii) borracha butadieno com cer-
 ca de 5 a cerca de 99% de teor cis e de cerca de 0 a cerca
 15 de 50% de teor de vinila.

Uma outra modalidade da invenção dirige-se a uma
 composição de borracha contendo uma carga, onde a carga é
 pré-tratada com pelo menos um dos imidoalcoxissilanos cícli-
 cos α, β -insaturados da presente invenção antes de ser adi-
 20 cionada a composição de borracha.

Descrição Detalhada da Invenção

A presente invenção dirige-se a composições de
 borracha compreendendo pelo menos um composto imidoalcoxis-
 silano cíclico α, β -insaturado com a fórmula geral:

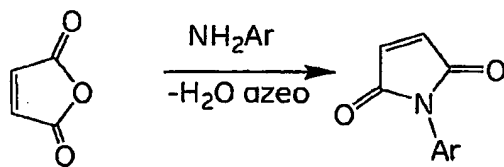


$$n = 1-20$$

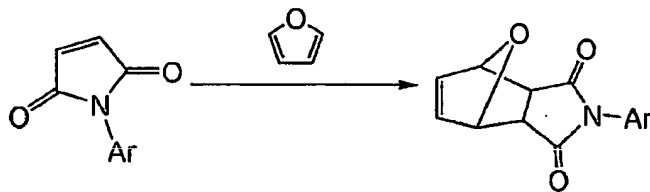
onde R^1 é um grupo alquileno ou cicloalquileno de cerca de 1
 a cerca de 20 átomos de carbono ou um grupo arileno de 6 a
 cerca de 20 átomos de carbono, R^2 e R^3 são cada qual indepen-
 5 dentemente alcóxi, um grupo alquila ou cicloalquila de 1 a
 cerca de 20 átomos de carbono, ou um grupo arila de 6 a cer-
 ca de 20 átomos de carbono, e n é um inteiro de cerca de 1 a
 cerca de 20. A composição de borracha também contém pelo me-
 nos uma carga e pelo menos uma borracha selecionada do grupo
 10 consistindo de (i) borracha estireno-butadieno derivada da
 polimerização em solução (S-SBR) com cerca de 10 a cerca de
 80% de teor de vinila; (ii) borracha derivada da polimeriza-
 ção em emulsão e (iii) borracha butadieno com cerca de 5 a
 cerca de 99% de teor cis e de cerca de 0 a cerca de 50% de
 15 teor de vinila.

Embora os imidoalcoxissilanos cíclicos α,β -
 insaturados usados na presente invenção possam ser produzi-
 dos de diferentes modos, um modo econômico de produção do
 silano é mediante uso de um mecanismo de reação de Diels-
 20 Alder. Este mecanismo produz compostos imidoalcoxissilanos
 cíclicos α,β -insaturados usados nas composições de borracha
 da presente invenção sem utilizar dessecativos químicos one-
 rosos. Em particular, os compostos imidoalcoxissilano cícli-
 co α,β -insaturado da presente invenção podem ser preparados

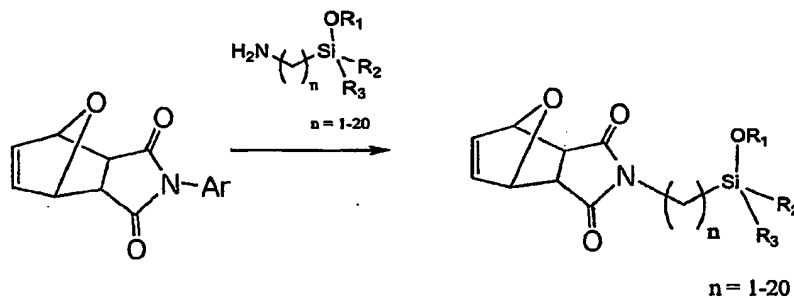
de um precursor de anidrido cíclico usando uma etapa de imidação, uma etapa de proteção de Diels Alder, uma etapa de trans-imidação, e uma etapa de desproteção. Um mecanismo que pode ser usado para produzir compostos imidoalcoxissilano cíclico α,β -insaturado que são usados nas composições de borracha da presente invenção está descrito no mecanismo de reação mostrado abaixo.



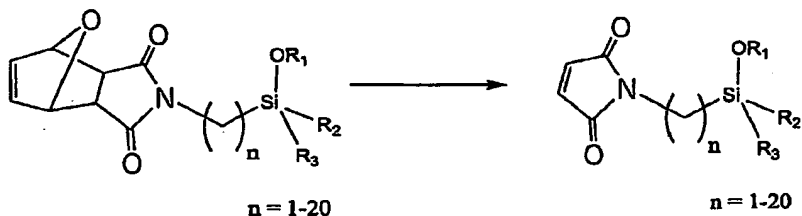
Etapa A



Etapa B



Etapa C



Etapa D

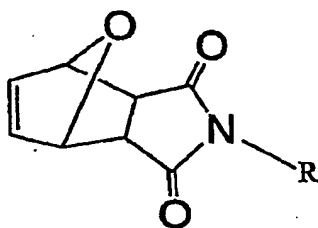
10

A etapa de imidação é realizada num solvente orgânico, que forma um azeótropo com água, permitindo a remoção da água da mistura de produto via destilação azeotrópica.

Esta etapa elimina a necessidade de qualquer tipo de dessecativos químicos. Uma reação de Diels-Alder (também denominada reação de cicloadição 4+2), é uma técnica bem conhecida para a síntese de anéis de seis membros. Esta reação envolve a adição 1,4 da ligação dupla de um dienófilo a um dieno conjugado para gerar um anel de seis membros. Na presente invenção, o uso de uma estratégia de proteção Diels-Alder é empregada para proteger a insaturação no produto imida aromático, de redução nucleofílica, de modo a garantir que, esta dupla ligação α,β -insaturada permaneça intacta no produto final. A imida cíclica aromática N-substituída insaturada protegida por Diels -Alder resultante pode então ser reagida com um nucleófilo, tal como um aminoalcoxissilano, por exemplo, aminopropiltriétoxissilano, para produzir o derivado protegido do produto desejado, que pode então ser termicamente desprotegido.

O dieno pode incluir materiais cíclicos, heterocíclicos e altamente substituídos, contando que o dieno seja "pseudo-aromático". Esses dienos "pseudo-aromáticos" são ainda descritos adiante.

Este processo que compreende a trans-imidação de uma imida cíclica N-substituída aromática insaturada protegida por Diels-Alder substancialmente isenta de água com pelo menos um aminoalcoxissilano propicia pelo menos um intermediário imidoalcoxissilano cíclico insaturado protegido por Diels-Alder com a fórmula geral:



onde R é uma amina aromática primária, uma arilamina primária ou uma heteroarilamina primária que pode ser obtida pelo processo compreendendo a imidação de um anidrido de ácido carboxílico α, β -insaturado com pelo menos uma amina aromática primária para dar pelo menos uma imida cíclica N-substituída aromática, insaturada. A dupla ligação conjugada da imida N-substituída aromática insaturada é então reagida com um dieno pseudo aromático sob condições de reação de Diels-Alder de modo a proteger a dupla ligação de reação. Por exemplo, protegendo a dupla ligação conjugada da imida cíclica N-substituída aromática insaturada elimina a possibilidade de quaisquer reações de Michael ou do tipo eno na dupla ligação por um nucleófilo, preservando, portanto, a dupla ligação no produto com o término da etapa de desbloqueio.

Um outro modo de produzir a imida cíclica N-substituída aromática α, β -insaturada protegida por Diels-Alder é obtido pelo processo compreendendo a proteção da dupla ligação de um anidrido cíclico α, β -insaturado com um dieno "pseudo aromático" sob condições de reação de Diels-Alder para dar o anidrido cíclico insaturado protegido por Diels-Alder. O anidrido cíclico insaturado protegido por Diels-Alder é então imidado com pelo menos uma aminoácido aromática primária para produzir pelo menos um aduto de Diels-

Alder, ou seja, a imida cíclica N-substituída aromática insaturada protegida por Diels-Alder.

É produzida água como parte da etapa de transimidação do mecanismo de reação que pode levar à hidrólise prematura dos alcoxissilano caso não seja removida. Dessecativos químicos foram usados, convencionalmente de modo a remover a água da mistura de reação de modo a evitar que a água reaja com outros reagentes na mistura para produzir subprodutos indesejados. Como mencionado acima, esses dessecativos são muito custosos e, assim, tornam a reação economicamente inviável, quando da produção numa grande escala comercial. O processo descrito acima evita o uso desses dessecativos onerosos realizando a reação em solventes que permitem que a água seja removida usando destilação azeotrópica. Em outras palavras, a imida cíclica N-substituída aromática da etapa de imidação é separada da água por destilação azeotrópica antes do término do mecanismo de reação.

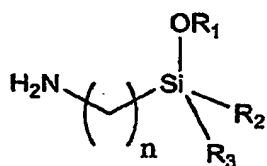
Possíveis solventes azeotrópicos que podem ser usados na reação incluem, sem limitação, tolueno, xilenos, orto-diclorobenzeno ou qualquer outro solvente orgânico de ponto de ebulição relativamente alto que os materiais de partida da reação, ou seja, o anidrido cíclico insaturado e a amina aromática primária sejam solúveis e formem um azeotropia com a água. Formando-se o azeótropo com a água permite-se que a água seja removida do vaso de reação por destilação azeotrópica.

Como acima descrito o dieno usado na reação de Diels-Alder dever ser "pseudo-aromático" ou seja, o dieno deve

ser dotado de características aromáticas, sem ser de fato, aromático. O termo "pseudo aromático" refere-se a um sistema conjugado que não é estritamente aromático, porém que é estabilizado por meio de deslocamento de elétrons- π e comporta-se num modo similar a anéis aromáticos. Exemplos de anéis pseudo-aromáticos incluem, sem limitação, furano, tiofeno, pirrol, antracenos, fulvenos, e similar. No contexto da presente invenção, o termo dieno "pseudo-aromático" significa a inclusão dos dienos cíclicos em que os átomos do ciclo, tanto carbono como heteroátomo, possuem caráter de hibridização sp^2 , de modo que permite pelo menos deslocamento parcial dos elétrons conjugados por todo o anel. A significância do uso de um dieno "pseudo aromático" em vez de um dieno típico para a etapa de bloqueio da reação de Diels-Alder é que o dieno pseudo-aromático pode passar tipicamente, por reações de Diels -Alder reversa a temperaturas significativamente mais baixas do que dos dienos típicos. No contexto da presente invenção, uma temperatura relativamente baixa para remoção da fração dieno fica abaixo de cerca de 200°C . Em outras palavras, o uso de um dieno aromático na reação de Diels-Alder como o grupo protetor iria requerer que a etapa de desproteção possa ser feita a uma temperatura acima de cerca de 200°C onde o uso de um dieno pseudo-aromático como o grupo protetor permitiria que a etapa de desproteção ocorresse a uma temperatura abaixo de cerca de 200°C . A temperatura mais baixa não apenas economiza energia, mas também reduz a produção de subprodutos de reação tornando a purificação mais fácil.

Possíveis dienos "pseudo-aromáticos" que podem ser usados na reação de Diels-Alder como o grupo de bloqueio incluem, sem limitação, os seguintes: furano, furanos substituídos, incluem, sem limitação, a 2,3-bis-hidroximetil furano, 3,4-bis-hidroximetil furano, e 2,5-bis-hidroximetil furano, fulveno, fulvenos substituídos incluem, sem limitação, 6,6-dimetilfulveno, antraceno e antracenos substituídos. Os dienos podem ser mono- ou poli-substituídos com vários grupos funcionais. Os grupos funcionais podem ser selecionados de por exemplo, cadeias alquila, C₂₋₂₀ metila, etila, isopropila, terc-butila, etc, OH, SH, halogênios, arila, carboxila, carbonila, nitro, carboxiamido, ceto, sulfóxido, sulfona, ácido sulfônico, ácido fosfórico ou grupos amino, que são ligados diretamente ou por meio de resíduos alquila.

15 A imida cíclica N-substituída aromática insaturada protegida de Diels-Alder produzida como um intermediário pode, ou ser armazenada para uso posterior ou pode ser ainda reagida com um nucleófilo, tal como uma molécula aminopropiltrialcoxissilano na presença de um ácido de Lewis adequado para produzir um imidoalcoxissilano cíclico insaturado protegido de Diels-Alder. Outros aminoalcoxissilanos podem ser usados, contanto que tenham pelo menos um grupo alcóxi. Exemplos de aminoalcoxissilano apropriados que podem ser usados na etapa de trans-imidação C incluem, sem limitação, aminoalcoxissilanos com a fórmula química I:



$$n = 1-20$$

I

onde R^1 é um grupo alquileno ou cicloalquileno de cerca de 1 a cerca de 20 átomos de carbono ou um grupo arileno de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, R^2 e R^3 são cada qual independentemente alcóxi, um grupo alquila ou cicloalquila de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, ou um grupo arila de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, e n é um inteiro de cerca de 1 a cerca de 20. Ainda mais particularmente, o aminoalcoxisilano usado na etapa de trans-imidação pode ser pelo menos um aminossilano selecionado do grupo consistindo de aminometil-trietóxi-silano, (3-amino-propil)trietóxi-silano, (3-amino-propil)-metil-dietóxi-silano, (3-amino-propil)-fenil-dimetóxi-silano, (4-amino-butil)trietóxi-silano, (3-amino-2-metil-propil)-trietóxi-silano, (4-amino-butill)-metil-dietóxi-silano, (3-aminopropoxi-propil)-trietóxi-silano, (3-amino-propóxi-propil)-trimetóxi-silano, (3-amino-propoxipropil)-metil-dietóxi-silano, (3-amino-propoxipropil)-etil-dietóxi-silano, (para-aminofenil)-trietóxi-silano, (2-amino-etilaminometil)-metoxietóxi)-bis(1-metilpropilideno aminóxi)-silano e [(Omega-aminoalquilamino)-alquil]-trialcóxi-silano, e, especialmente [3-(2-amino-etilamino)-propil]-trimetoxissilano, [3-(3-amino-propilamino)-propil]-trietóxi-silano, [(2-amino-etilamino)-

metil]trietóxi-silano e [(6-aminoexilamino)-metil]-
trimetóxi-silano.

Com acima, a etapa de trans-imidação pode ser feita na presença de um Ácido de Lewis. Um exemplo de um ácido
5 de Lewis adequado inclui, sem limitação, $ZnCl_2$. Outros ácidos de Lewis adequados incluem, sem limitação, aos sais de metal alcalino e óxidos, sais de halogênio de metal alcalino terroso e óxidos, sais halogênicos lantanídeos e óxidos, e quaisquer misturas destes.

10 As reações supra podem ocorrer na presença ou ausência de catalisador químico adequado. Além disso, cada uma das etapas de reação podem ser controlada por calor e/ou pressão. Particularmente, a etapa de trans-imidação pode ser realizada a uma pressão de cerca de 0,1 atm a cerca de 20
15 atm e uma temperatura de cerca de 25 °C a cerca de 200°C. A etapa de desproteção da presente invenção pode ser feita a uma pressão de cerca de 0,1 atm a cerca de 20 atm e uma temperatura de cerca de 25°C a cerca de 200°C.

Uma vez os compostos imidoalcoxissilano cíclico
20 α,β -insaturados sejam produzidos ou de outro modo obtidos, eles podem ser combinados com pelo menos uma carga e pelo menos uma borracha selecionada do grupo consistindo de (i) borracha estireno-butadieno derivada da polimerização em solução (S-SBR) com cerca de 10 a cerca de 80% de teor de vinila;
25 (ii) borracha derivada da polimerização em emulsão e (iii) borracha butadieno com cerca de 5 a cerca de 99% de teor cis e de cerca de 0 a cerca de 50% de teor de vinila

para produzir uma composição de borracha da presente invenção.

Polímeros orgânicos adequados e cargas para uso aqui são do conhecimento da técnica e estão descritos em numerosos textos dos quais incluem-se dois exemplos The Vanderbilt Rubber Handbook; R.F. Ohm, ed., R.T. Vanderbilt Company, Inc., Norwalk, CT; 1990 e Manual For The Rubber Industry; T. Kempermann, S. Koch, J. Summer, eds. Bayer AG, Leverkusen Germany, 1993. Exemplos representativos de polímeros adequados incluem borracha estireno-butadieno em solução (SSBR) , borracha estireno-butadieno (SBR), borracha natural (NR), borracha polibutadieno (BR), etileno-propileno co- e terc-polímeros (EP EPDM) e borracha acrilonitrila-butadieno (NBR).

15 Geralmente, a composição de borracha pode ser composta de pelo menos um elastômero com base em dieno, ou borracha. Dienos conjugados adequados incluem, sem limitação, isopreno, 1,3-butadieno e similar e suas misturas. Compostos vinil aromáticos incluem, sem limitação, estireno, alfa-
20 metil estireno e similar e suas misturas. Assim, a borracha é uma borracha curável com enxofre. Tal elastômero com base em dieno, ou borracha, pode ser selecionado, por exemplo de pelo menos uma borracha cis-1,4-poliisopreno (natural e/ou sintética) e borracha natural), borracha de copolímero estireno/butadieno preparada por polimerização em emulsão, bor-
25 racha de estireno/buadieno preparada por polimerização de solução orgânica, por exemplo, de cerca de 10 a cerca de 80% em peso do teor de vinila numa modalidade, de cerca de 25 a

cerca de 58% em peso do teor de vinila numa segunda modalidade e de cerca de 53 a cerca de 75% em peso do teor de vinila numa terceira modalidade, borracha 3,4-poliisopreno, borracha isopreno/butadieno, borracha terpolímero estireno/isopreno/butadieno, borracha polibutadieno de baixo teor cis-1,4 (ou seja, de cerca de 5 a cerca de 19% em peso), teor médio de cis-1,4 (ou seja, de cerca de 20 a cerca de 89% em peso) ou teor cis-1,4-alto (ou seja, pelo menos cerca de 90% em peso) e um teor de vinila de 0 a cerca de 50% em peso, copolímeros estireno/isopreno, borracha de terpolímero estireno/butadieno/acrilonitrila preparada por polimerização em emulsão e borracha de copolímero butadieno/acrilonitrila. Um estireno/butadieno (E-SBR) derivada por polimerização em emulsão pode ser usada com um teor de estireno relativamente convencional de cerca de 20 a cerca de 28% em peso de estireno ligado, ou para algumas aplicações, uma E-SBR com um teor de estireno ligado de médio a relativamente alto, ou seja, um teor de estireno ligado de cerca de 30 a cerca de 45% em peso. borrachas de terpolímero estireno/butadieno/acrilonitrila preparadas por polimerização em emulsão compreendendo de cerca de 2 a cerca de 40% em peso de acrilonitrila ligado no terpolímero também soa contempladas como borrachas a base de dieno para emprego nesta invenção.

25 A SBR (SBR) preparada em polimerização em solução possui um teor de estireno ligado de até cerca de 05% numa modalidade e de cerca de 5 a cerca de 36% numa outra modali-

dade , e o teor de vinila de até cerca de 06% numa modalidade e de cerca de 40 a cerca de 5% numa outra modalidade.

Exemplos representativos de materiais de carga adequados incluem óxidos tais como sílica (pirogênica e precipitada), dióxido de titânio, aluminossilicato, e alumina, 5 materiais siliciosos, incluindo argilas e talco, e negro de fumo. Sílica particulada, precipitada também é algumas vezes usada para tal fim, particularmente em conexão com um silano. Em alguns casos, uma combinação de sílica e negro de fumo é utilizado para reforçar cargas para vários produtos de 10 borracha, incluindo bandas de rodagem para pneumáticos. Alumina pode ser usada, seja sozinha, ou em combinação com sílica. O termo "alumina" pode ser descrito aqui como óxido de alumínio, ou Al_2O_3 . As cargas podem ser hidratadas ou na 15 forma anidra.

A composição de borracha vulcanizada deve compreender uma quantidade suficiente de carga para contribuir com um módulo razoavelmente alto e alta resistência ao rasgão O peso combinado da carga pode ser tão baixo quanto cerca de 5 20 phr a cerca de 100 phr e todas as sub-faixas entre estas, porém pode ser de cerca de 25 phr a cerca de 85 phr e todas as sub-faixas entre estas em uma outra modalidade.

Numa modalidade, as sílicas precipitadas são utilizada como uma carga. A sílica pode ser caracterizada por 25 ter uma área superficial BET, conforme medido usando gás nitrogênio, na faixa de cerca de 40 a cerca de 600 m^2/g , e mais particularmente numa faixa de cerca de 50 a cerca de 300 m^2/g . O método BET se presta a medir a área superficial,

sendo descrito no Journal of The American Chemical Society, volume 60, página 304 (1930). A sílica pode, tipicamente ser também caracterizada por ter um valor de absorção de ftalato de dibutila (DBP) numa faixa de cerca de 100 a cerca de 350, e mais particularmente cerca de 150 a cerca de 300. Além disso, a sílica, bem como a alumina e aluminossilicato su-
5 praticados, pode ser esperados terem uma área superficial CTAB numa faixa de cerca de 100 a cerca de 220. A área superficial CTAB é a área superficial externa conforme avalia-
10 do por brometo de cetil trimetilamônio com um pH de cerca de 9. O método está descrito em ASTM D 3849.

A área superficial de porosidade do mercúrio é a área superficial específica determinada por porosimetria do mercúrio. Para tal técnica, o mercúrio é penetrado nos poros da amostra após um tratamento térmico para remover os volá-
15 teis. Condições de ajuste podem ser descritas como uso de uma amostra de cerca de 100 mg, remover os voláteis durante cerca de 2 horas a cerca de 105°C e faixa de medição de pressão atmosférica ambiente a cerca de (2000 bar) = 2000 x
20 10^5 Pa manométrico. Uma avaliação como essa pode ser feita de acordo com o método descrito em Winslow, Shapiro no boletim ASTM, pág. 39 (1959) ou de acordo com DIN 66133. Para uma tal avaliação, pode ser usado um Porosímetro 2000 da CARLO-ERBA. A área superficial específica da porosidade mé-
25 dia do mercúrio para a sílica deve estar numa faixa de cerca de 100 a cerca de 300 m²/g.

Numa modalidade, uma distribuição de tamanho de poro adequada para a sílica, alumina e aluminossilicato de

acordo com a avaliação da porosidade do mercúrio é considerada aqui como em 5% ou menos de seus poros terem um diâmetro de menos que cerca de 1 nm, cerca de 60 a cerca de 90% de seus poros têm um diâmetro de cerca de 10 a cerca de 100 nm, cerca de 10 a cerca de 30% de seus poros têm um diâmetro de cerca de 100 a cerca de 1.000 nm,, e cerca de 5 a cerca de 20% de seus poros têm um diâmetro maior do que cerca de 1.000 nm.

Numa outra modalidade, pode-se esperar uma sílica com um tamanho de partícula final por exemplo, na faixa de cerca de 0,01 a cerca de 0,05 μm conforme determinado por microscopia eletrônica, embora as partículas de sílica possam ser até mesmo menores, ou possivelmente maiores em tamanho. Varias sílicas comercialmente disponíveis podem ser consideradas para emprego nesta invenção tal como de PPG Industries sob a marca registrada HI-SIL com indicações HI-SIL 210, 243, etc. sílicas disponíveis de Rhone-Poulenc, com por exemplo, indicação de ZEOSIL, 1165MP; sílicas disponíveis da Degussa, com, por exemplo, indicações VN2 e VN3, etc, e sílicas comercialmente disponíveis de Huber tendo por exemplo, uma indicação de HUBERSIL 8745.

Onde for desejado para composições de borracha, compreendendo, tanto uma carga siliciosa, tal como sílica alumina e/ou aluminossilicatos e também pigmentos de reforço de negro de fumo, para ser reforçada principalmente com sílica como o pigmento de reforço, a relação ponderal de tais cargas siliciosas para negro de fumo pode ser de cerca de pelo menos 3/1 numa modalidade, cerca de pelo menos 10/1 nu-

ma outra modalidade e assim, numa faixa de cerca de 3/1 a cerca de 30/1. A carga pode ser composta de cerca de 15 a cerca de 95% em peso de sílica precipitada, alumina e/ou aluminossilicato, e em correspondência cerca de 5 a cerca de 5 85% em peso de negro de fumo, onde o negro de fumo possui um valor CTAB n faixa de cerca de 80 a cerca de 150. Alternativamente, e a carga pode ser composta por cerca de 6 a cerca de 59% em peso de sílica e todas as sub-faixas entre estas, alumina e/ou aluminossilicato e, adequadamente, cerca de 40 10 a cerca de 5% em peso de negro de fumo e todas as subfaixas entre estas. A carga siliciosa e o negro de fumo podem ser pré-combinados ou combinados juntos na manufatura da borracha vulcanizada.

A composição de borracha pode ser composta pelos 15 métodos conhecidos na técnica de composição de borracha, tal como mistura de várias borrachas constituintes vulcanizáveis com enxofre e vários materiais aditivos comumente usados, tais como exemplarmente, auxiliares de cura, como enxofre, ativadores, retardadores e aceleradores, aditivos de proces- 20 samento, tais como óleos, resinas, incluindo resinas de pegajosidade, sílicas plastificantes, cargas, pigmentos ácido graxo, oxido de zinco, ceras, antioxidantes e antiozonantes, agentes de peptização e materiais de reforço, tais como por exemplo, negro de fumo. Dependendo do uso pretendido do en- 25 xofre vulcanizável e do material vulcanizado com enxofre ou borracha, os aditivos mencionados supra são selecionados e comumente usados em quantidades convencionais.

A vulcanização pode ser realizada na presença de um agente de vulcanização de enxofre adicional. Exemplos de agentes de vulcanização de enxofre adequados incluem, sem limitação, enxofre elementar (enxofre livre) ou agentes de vulcanização doadores de enxofre, por exemplo, um aminodissulfeto, polissulfeto polimérico ou adutos olefínicos de enxofre que soa convencionalmente adicionados na etapa de misturação da composição de borracha, produtiva final. Os agentes de vulcanização do enxofre, que são comuns na técnica são usados, ou adicionados na etapa de misturação produtiva, numa quantidade que varia desde cerca de 0,4 a cerca de 3 phr e todas as subfaixas entre esta, ou até mesmo, em alguns casos, até cerca de 8 phr com uma faixa de cerca de 1,5 a 2,5 phr e todas as subfaixas entre estas, numa modalidade e de cerca de 2 a cerca de 2,5 phr e todas as subfaixas entre estas numa outra modalidade.

Aceleradores da vulcanização, ou seja, doadores de enxofre adicionais, podem ser aqui empregados. É considerado a inclusão dos exemplos a seguir, benzotiazol, dissulfeto de alquil tiurama, derivados guanidina e tiocarbamatos. Aceleradores representativos podem ser, sem limitação, mercapto benzotiazol, dissulfeto de tetrametil tiurama, dissulfeto de benzotiazol, difenilguanidina, ditiocarbamato de zinco, dissulfeto de alquilfenila e xantato de butil zinco, N-dicicloexil-2-benzotiazolsulfenamida, N-cicloexil-2-benzotiazolsulfenamida, N-oxidietilenobenzotiazol-2-sulfenamida, N,N-difeniltiouréia, ditiocarbamilsulfenamida, N,N-diisopropil-benzotiazol-2-sulfenamida, 2-mercapto-

toluimidazol de zinco, ditiobis(N-metil piperazina), ditiobis(N-beta-hidróxi etil piperazina) e ditiobis(dibenzil amina). Outros doadores de enxofre adicionais podem ser, por exemplo, derivados tiurama e morfolino. Representativo de tais doadores, são por exemplo, sem limitação dissulfeto de dimorfolina, tetrassulfeto de dimorfolina, tetrassulfeto de tetrametil tiurama, benzotiazol-2-, N-ditiomorfolida, tioplastos, hexassulfeto de dipentametilenotiurama, e dissulfeto caprolactama.

10 Aceleradores são usados para controle do tempo e/ou temperatura necessários para a vulcanização e para melhorar as propriedades do vulcanizado. Numa modalidade, um único sistema de acelerador pode ser usado, ou seja, um acelerador primário. Convencionalmente, um acelerador primário
15 é usado em quantidades totais que variam desde cerca de 0,5 a cerca de 4 e todas as subfaixas entre estas numa modalidade, e de cerca de 0,8 a cerca de 1,5 phr e todas as subfaixas ente estas numa outra modalidade. Combinações de um acelerador primário e secundário devem ser usadas com o ace-
20 lerador secundário sendo usado em quantidades menores (de cerca de 0,05 a cerca de 3 phr e todas as subfaixas entre estas) de modo a ativar e melhorar as propriedades do vulcanizado. Aceleradores de ação retardada podem ser usados. Retardadores de vulcanização devem ser usados também. Tipos
25 adequados de aceleradores são aminas, dissulfetos, guanidinas, tiouréias, tiazóis, tiuramas, sulfenamidas, ditiocarbamatos e xantatos. Numa modalidade, o acelerador primário é uma sulfenamida. Caso seja usado um segundo acelerador, o

acelerador secundário pode ser um composto guanidina, ditio-carbamato ou tiurama.

Quantidades típicas de resinas de pegajosidade, caso sejam usadas, compreendem de cerca de 0,5 a cerca de 10
5 phr e todas as subfaixas entre estas, normalmente cerca de 1 a cerca de 5 phr e todas as subfaixas entre estas. Quantidades típicas de auxiliares de processamento compreende de cerca de 1 a cerca de 50 phr e todas as subfaixas entre esta. Tais auxiliares de processamento podem incluir, por exemplo,
10 xemplo, óleos aromáticos, naftênicos, e/ou parafínicos. Quantidades típicas de antioxidantes compreendem cerca de 1 a cerca de 5 phr. Antioxidantes representativos, podem ser, por exemplo, difenil-para-fenilenodiamina e outros, tais como por exemplo, os revelados em The Vanderbilt Rubber Hand-
15 book (1978), páginas 344-346. Quantidades típicas de antiozonantes, compreende cerca de 1 a cerca de 5 phr e todas as subfaixas entre esta. Quantidades típicas de ácidos graxos, caso sejam usados, que podem incluir ácido esteárico, compreendem cerca de 0,5 a cerca de 3 phr e todas as subfaixas
20 entre estas. Quantidades típicas de oxido de zinco compreendem cerca de 2 a cerca de 5 phr e todas as subfaixas entre esta. Quantidades típicas de ceras compreendem cerca de 1 a cerca de 5 phr e todas as subfaixas entre esta. São usadas freqüentemente ceras microcristalina. Quantidades típicas de
25 agentes de peptização compreende de cerca de 0,1 a cerca de 1 phr e todas as subfaixas entre esta. Agentes de peptização típicos pode ser, por exemplo, pentaclorotiofenol e dissulfeto de dibenzamidodifenila.

As composições de borracha desta invenção podem ser usadas para vários fins, como exemplo, podem ser usadas para vários compostos de pneumático. Tais pneumáticos podem ser construídos, conformados, moldados e curados por vários métodos, conhecidos dos versados na técnica. Uma aplicação particularmente útil das composições de borracha presentes é para manufatura de banda de rodagem de pneumático. Uma vantagem dos pneus, bandas de rodagem de pneus ou outros artigos de manufatura derivados das composições de borracha presentes é que eles passam por menos emissões VOC durante sua vida útil como resultado de terem sido fabricados de um composto de borracha compreendendo menos grupos etoxissilano residuais do que os compostos de borracha do conhecimento da técnica atualmente praticada. Isto é um resultado direto do uso de agentes de acoplamento dialcóxissilano funcionais em sua manufatura, compreendendo ainda assim, ou essencialmente, nenhum grupo etóxi no silício, em relação aos agentes de acoplamento silano da técnica atualmente conhecida e praticada. A falta ou redução de grupos etoxissilano nos agentes de acoplamento usados resulta em menores grupos etóxi residuais no silício após o artigo de manufatura ser produzido, do qual pouco ou nenhum etanol pode ser liberado por hidrólise dos grupos etoxissilano residuais por exposição do artigo de manufatura à água durante uso.

As composições de borracha presentes e os artigos de manufatura derivados desta, conforme aqui descrito são inovadoras daquelas da técnica conhecida e praticada normalmente, pelo fato de ambos compreenderem dióis com base na

estrutura central de hidrocarboneto conforme aqui indicado. Exemplos típicos de tais espécies nas composições de borracha e artigos de manufatura aqui descritos incluem dióis tais como um isômero de propanodiol, pentanodiol e tais como etileno glicol, e propileno glicol. Espécies adicionais incluiriam monoésteres de estearato e/ou diésteres desses dióis. Essas espécies possuem polaridades intermediárias entre os polímeros de borracha e carga, auxiliando assim, a estabilização das composições e artigos de manufatura de reaglomerar a carga e da degradação resultante dos parâmetros de propriedades e desempenhos destas.

a invenção pode ser melhor entendida com referência aos exemplos a seguir em que as partes e percentagens estão em peso, a menos que de outro modo indicado.

Exemplo 1: A seguinte formulação de borracha foi primeiro misturada num recipiente misturador Brabender de 300 mL, de acordo com condições padrão do conhecimento da técnica, seguindo o método ASTM D3182-89, e mantendo a mistura não produtiva final em cerca de 145°C por cerca de 3 minutos. Ingredientes de cura foram adicionados ao material num moinho de 2 rolos, e a mistura produtiva final foi curada a T90 a 149°C. Exploração de estiramento e temperatura foram realizadas num Instrumento de Análise Mecânico Rheometric's Dynamic (DMA) como segue: 60°C, entre cerca de 0,01 - 50% estiramento a cerca de 10 Hertz/ e uma força normal de cerca de 100 g para a exploração de estiramento, entre cerca de -100 e cerca de 80°C, a cerca de 2% de estiramento a cer-

ca de 10 Hertz e uma força normal de cerca de 200 g para exploração de temperatura.

Nome	Composto	PHR	Gramas
SMR-L	borracha	100	150
1165 MP	sílica	50	75
N110	carbono	3,0	4,6
Sundex	óleo de processo	5,0	7,5
ZnO	óxido de zinco	4,0	6
Industrene R	Ácido esteárico	2,0	3
Naugard Q	Antioxidante	2,0	3
Flexzone 7P	Antiozonizante	2,5	3,75
Sunproof Wax	cera	1,0	1,5
Maleimida silano	silano	2,5	3,75
Rubbermakers	enxofre	1,4	2,1
Santocure	TBBS	1,6	2,4
DPG	DPG	2,0	3,0

$G'_{inicial}$ (dyn/cm ²) {.11% estiramen- to)	$\Delta G'$ (dyn/ cm ²) {.11- 10% estira- mento)	G''_{max} (dyn/ cm ²)	$\tan\delta_{max}$	$\tan\delta -$ 40° c./ desgaste	$\tan\delta -40^\circ$ c./ tração a úmido em PS	$G' 0^\circ c.$ (dyn/ cm ²)	$G' 60^\circ$ c. (dyn/ cm ²)	$\tan\delta -40^\circ$ c./ bcm para RR
1,66E+07	3,56E+06	9,63E+05	0,06800	1,13618	0,11911	2,18E+07	1,40E+07	0,05425

Exemplo 2: (Exemplo comparativo) A seguinte formulação de borracha foi primeiramente misturada num recipiente misturador Brabender de 30 mL., de acordo com o método padrão conhecido da técnica segundo o método da ASTM D3182-89, e mantendo a mistura não produtiva final a cerca de 145°C

por cerca de 3 minutos. Os ingredientes de cura foram adicionados ao material num moinho de 2 rolos e a mistura produtiva final foi curada a T90 em 145 °C. A exploração de estiramento e temperatura foi realizada num instrumento Rheometric's Dynamic Mechanical Analysis (DMA) como segue: 60°C, entre cerca de 0,01 - 50% de estiramento, a cerca de 10 Hertz e uma força normal de cerca de 100 g para a exploração de estiramento; entre cerca de -100 e cerca de 80°C, a cerca de 2% de estiramento, a cerca de 10 Hertz e uma força normal de cerca de 200 g para a exploração de varredura.

Nome	Composto	PHR	Gramas
SMR-L	borracha	100	150
1165 MP	sílica	50	75
N110	carbono	3,0	4,5
Sundex	óleo de processo	5,0	7,5
ZnO	óxido de zinco	4,0	6
Industrene R	Ácido esteárico	2,0	3
Naugard Q	Antioxidante	2,0	3
Flexzone 7P	Antiozonizante	2,5	3,75
Sunproof Wax	cera	1,0	1,5
A-1289 S4-silano	silano	4,4	6,6
Rubbermakers	enxofre	1,4	2,1
Santocure	TBBS	1,6	2,4
DPG	DPG	2,0	3,0

$G'_{inicial}$ (dyn/cm ²) {.11% estiramen- to)	$\Delta G'$ (dyn/ cm ²) (.11- 10% estira- mento)	G'_{max} (dyn/ cm ²)	$\tan\delta_{max}$	$\tan\delta$ - 40° c./ desgaste	$\tan\delta$ -40° c./ tração a úmido em PS	G' 0° c. (dyn/ cm ²)	G' 60° c. (dyn/ cm ²)	$\tan\delta$ -40° c./ bon para RR
4,34E+07	2,40E+07	5,37E+06	0,1938	0,7031	0,1258	7,25E+07	3,58E+07	0,1092

O Exemplo 1 supra demonstra a utilidade de uma formulação de borracha típica compreendendo um agente de acoplamento imidoalcoxissilano e uma carga de reforço de sílica precipitada como comparado ao agente de acoplamento de silano comercial convencional mostrado no exemplo comparativo 2, principalmente na redução do módulo de armazenagem na exploração da varredura isotérmica, e na redução de delta tan no regime de resistência ao rolamento da exploração de temperatura.

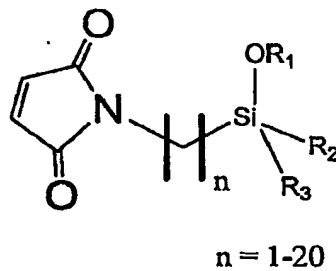
Embora o processo da invenção tenha sido descrito com referência a algumas modalidades, será entendido pelos versados na técnica, que várias alterações podem ser feitas, e equivalentes podem ser substituídos por seus elementos, sem se afastar do escopo da invenção. Além disso, muitas modificações podem ser feitas para adaptar uma situação particular ou material aos ensinamentos da invenção sem se afastar de seu escopo essencial. Portanto, pretende-se que, a invenção não esteja limitada às modalidades particulares apresentadas como o melhor modo avaliado para realização do processo da invenção, ao contrário que a invenção incluía todas as modalidades que se enquadrem no escopo das reivindicações apenas.

REIVINDICAÇÕES

1. Borracha, **CARACTERIZADA** por compreender:

(a) imidoalcoxissilano cíclico α,β -insaturado de fórmula geral :

5



onde R^1 é um grupo alquileno ou cicloalquileno de cerca de 1 a cerca de 20 átomos de carbono ou um grupo ari-
10 leno de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, R^2 e R^3 são cada qual independentemente, um alcóxi, um grupo alquila ou cicloalquila de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, ou um grupo arila de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, e n é um inteiro de cerca de 1 a cerca de 20.

15 (a) pelo menos uma carga, e

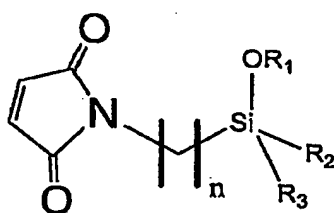
(b) pelo menos uma borracha selecionada do grupo consistindo de (i) borracha de estireno-butadieno derivada da polimerização em solução (S-SBR) com cerca de 10 a cerca de 80% de teor de vinila; (ii) borracha derivada da polimerização em emulsão e (iii) borracha de butadieno com cerca de 5 a cerca de 99% de teor cis e de cerca de 0 a cerca de 50% de teor de vinila, (iv) borracha de isopreno sintética, 20 (v) borracha natural; e (vi) quaisquer misturas destes.

2. Borracha de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo imidoalcoxissilano cíclico α,β -insaturado ser N-(propil trietoxissilano)maleimida.

3. Borracha de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pela carga ser selecionada do grupo consistindo de óxidos, tais como sílica (pirogênica, fumigada e precipitada), dióxido de titânio, aluminossilicato, alumina, materiais siliciosos, argilas, talco, e negro de fumo.

4. Borracha de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADA** pela carga ser pré-tratada com pelo menos um imidoalcoxissilano cíclico α,β -insaturado antes de ser adicionada à borracha.

5. Borracha, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADA** pelo imidoalcoxissilano cíclico α,β -insaturado usado para pré-tratar a carga ter a fórmula geral:



$$n = 1-20$$

onde R^1 é um grupo alquileno ou cicloalquileno de cerca de 1 a cerca de 20 átomos de carbono ou um grupo arileno de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, R^2 e R^3 são cada qual independentemente, um alcóxi, um grupo alquila ou cicloalquila de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, ou um grupo arila de 6 a cerca de 20 átomos de carbono, e n é um inteiro de cerca de 1 a cerca de 20.

6. Borracha de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADA** pelo imidoalcoxissilano cíclico α,β -insaturado usado para pré-tratar a carga ser N-(propil trietoxissilano)maleimida.

5 7. Borracha de estireno-butadieno derivada da polimerização em solução (S-SBR) de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** por ter de cerca de 25 a cerca de 75% de teor de vinila.

10 8. Borracha de estireno-butadieno derivada da polimerização em solução (S-SBR) de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** por ter um teor de estireno ligado de até cerca de 50%.

15 9. Borracha de estireno-butadieno derivada da polimerização em solução (S-SBR) de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADA** por ter um teor de estireno ligado de cerca de 5 a cerca de 36%.

20 10. Borracha de butadieno (SBR) de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** por ter de cerca de 5% a cerca de 99% de teor cis e de cerca de 0% a cerca de 60% de teor de vinila.

25 11. Borracha derivada da polimerização em emulsão de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pela borracha derivada da polimerização em emulsão ser selecionada do grupo consistindo de borracha de estireno/butadieno, borracha de butadieno/acrilonitrila e borracha de estireno/butadieno/acrilonitrila.

12. Borracha derivada da polimerização em emulsão de acordo com a reivindicação 11, **CARACTERIZADA** pela borra-

cha derivada da polimerização em emulsão conter de cerca de 30 a cerca de 45% em peso de estireno ligado.

13. Borracha derivada da polimerização em emulsão de acordo com a reivindicação 11, **CARACTERIZADA** pela borra-
5 cha derivada da polimerização em emulsão conter de cerca de 20 a cerca de 28% em peso de estireno ligado.

14. Borracha derivada da polimerização em emulsão de acordo com a reivindicação 11, **CARACTERIZADA** pela borra-
cha de terpolímero de estireno/butadieno/acrilonitrila pre-
10 parada por polimerização em emulsão conter de cerca de 2 a cerca de 40% em peso de acrilonitrila.

15. Composição de borracha de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** por compreender adicionalmente um curativo, e opcionalmente, pelo menos um outro aditivo selecionado do grupo consistido de compostos de enxofre, ativadores, retardadores, aceleradores, aditivos de processamento, óleos, plastificantes, resinas de pegajosidade, sílicas, cargas, pigmentos, ácidos graxos, óxido de zinco, ceras, antioxidantes e antiozonantes, agentes de peptização, materi-
20 ais de reforço e misturas destes.

16. Composição de borracha de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADA** por compreender adicionalmente pelo menos um curativo, e opcionalmente, pelo menos um outro aditivo selecionado do grupo consistido de compostos de enxofre, ativadores, retardadores, aceleradores, aditivos de
25 processamento, óleos, plastificantes, resinas de pegajosidade, sílicas, cargas, pigmentos, ácidos graxos, óxido de zin-

co, ceras, antioxidantes e antiozonantes, agentes de peptização, materiais de reforço e misturas destes.

17. Composição de borracha de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADA** por compreender adicionalmente pelo menos um curativo, e opcionalmente, pelo menos um outro aditivo selecionado do grupo consistindo de compostos de enxofre, ativadores, retardadores, aceleradores, aditivos de processamento, óleos, plastificantes, resinas de pegajosidade, sílicas, cargas, pigmentos, ácidos graxos, óxido de zinco, ceras, antioxidantes e antiozonantes, agentes de peptização, materiais de reforço e misturas destes.

18. Composição de borracha de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADA** por compreender adicionalmente pelo menos um curativo, e opcionalmente, pelo menos um outro aditivo selecionado do grupo consistido de compostos de enxofre, ativadores, retardadores, aceleradores, aditivos de processamento, óleos, plastificantes, resinas de pegajosidade, sílicas, cargas, pigmentos, ácidos graxos, óxido de zinco, ceras, antioxidantes e antiozonantes, agentes de peptização, materiais de reforço e misturas destes.

R10619360-9

RESUMO

"COMPOSIÇÕES DE BORRACHA COMPREENDENDO IMIDO
ALCOXISSILANOS INSATURADOS"

Uma borracha compreendendo um silano, uma carga e
5 pelo menos uma borracha selecionada do grupo consistindo de
borracha de estireno-butadieno derivada de polimerização em
solução (S SBR) com de cerca de 10 a cerca de 80% de teor de
vinila; (ii) borracha derivada de polimerização em emulsão;
e (iii) borracha de butadieno com cerca de 5 a cerca de 99%
10 de teor cis e de cerca de 0 a cerca de 60% de teor de vini-
la.