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

(21) BR 102015019332-7 A2

(22) Data do Depósito: 12/08/2015

(43) Data da Publicação: 12/04/2016
(RPI 2362)

(54) Título: POLÍMERO BIFUNCIONALIZADO

(51) Int. Cl.: B60C 1/00; C08C 19/22; C08C 19/44

(52) CPC: B60C 1/0016; C08C 19/22; C08C 19/44

(30) Prioridade Unionista: 19/08/2014 US 14/462,967

(73) Titular(es): THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY

(72) Inventor(es): ARINDAM MAZUMDAR, LIQING MA, PAUL HARRY SANDSTROM

(74) Procurador(es): DENIS ALLAN DANIEL

(57) Resumo: RESUMO POLÍMERO BIFUNCIONALIZADO A presente invenção é direcionada a um elastômero bifuncionalizado com-preendendo o produto de reação de (1) um polímero elastomérico aniônico vivo ini-ciado com um iniciador funcional e (2) um terminador de polimerização funcional.

"POLÍMERO BIFUNCIONALIZADO"

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[001]Nos últimos anos, há uma crescente demanda por polímeros funcionalizados. Os polímeros funcionalizados podem ser sintetizados por meio de várias técnicas de polimerização viva/controlada. No processo de polimerização viva baseado no centro carbaniônico ativo, os metais dos Grupos I e II da tabela periódica são comumente usados para iniciar a polimerização dos monômeros em polímeros. Por exemplo, lítio, bário, magnésio, sódio, e potássio são metais que são, frequentemente, usados em tais polimerizações. Os sistemas iniciadores deste tipo são de importância comercial, porque eles podem ser usados para produzir polímeros estéreos regulamentados. Por exemplo, os iniciadores de lítio podem ser usados para iniciar a polimerização aniônica do isopreno em borracha de poli-isopreno sintética, ou para iniciar a polimerização do 1,3-butadieno em borracha de polibutadieno, tendo a microestrutura desejada.

[002]Os polímeros formados em tais polimerizações têm o metal usado para iniciar a polimerização na extremidade crescente de suas cadeias de polímero e são, muitas vezes, referidos como polímeros vivos. Eles são referidos como polímeros vivos porque suas cadeias de polímero, que contêm o iniciador de metal terminal, continuam a crescer ou viver até que todo o monômero disponível seja esgotado. Os polímeros que são preparados usando tais iniciadores de metal têm normalmente estruturas que são essencialmente lineares e normalmente não contêm quantidades apreciáveis de ramificação.

[003]Esta invenção detalha a síntese dos polímeros funcionalizados. Em geral, para obter as melhores propriedades de desempenho do pneu, polímeros funcionalizados são altamente desejáveis. A fim de reduzir a resistência ao rolamento e melhorar as características de desgaste da banda de rodagem dos pneus, elastômeros funcionalizados, tendo uma propriedade física de alta repercussão (baixa histe-

rese), têm sido usado para as composições de borracha de banda de rodagem do pneu. No entanto, a fim de aumentar a resistência à derrapagem no molhado de uma banda de rodagem do pneu, os polímeros de borracha, que têm uma propriedade física de repercussão relativamente inferior (histerese elevada), que desse modo suportam a uma maior perda de energia, têm sido usados com frequência para tais composições de borracha da banda de rodagem. Para obter tais propriedades viscoelásticas relativamente inconsistentes para as composições de borracha da banda de rodagem do pneu, combinações (misturas) de vários tipos de borracha sintética e natural podem ser usadas nas bandas de rodagem dos pneus.

[004]Os polímeros de borracha funcionalizados feitos por técnicas de polimerização viva são, tipicamente, compostos de enxofre, aceleradores, antidegradantes, um material de enchimento, tal como o negro de fumo, sílica ou amido e outros produtos químicos de borracha desejados e são, então, posteriormente vulcanizados ou curados na forma de um artigo útil, tal como um pneu ou uma correia de transmissão de energia. Foi estabelecido que as propriedades físicas de tais borrachas curadas dependem do grau ao qual o material de enchimento é homogeneamente dispersos por toda a borracha. Isto, por sua vez, está relacionado ao nível de afinidade que o material de enchimento tem para o polímero de borracha específica. Isto pode ser de importância prática para melhorar as características físicas dos artigos de borracha, que são feitos usando tais composições de borracha. Por exemplo, as características de tração e a resistência de rolamento dos pneus podem ser melhoradas, melhorando a afinidade do negro de fumo e/ou da sílica ao polímero de borracha usado nele. Portanto, seria altamente desejável melhorar a afinidade de um determinado polímero de borracha para os materiais de enchimento, tais como o negro de fumo e sílica.

[005]Nas formulações da banda de rodagem do pneu, melhor interação entre o material de enchimento e o polímero de borracha resulta em baixa histerese e, consequentemente, os pneus feitos com tais formulações de borracha têm baixa resistência

ao rolamento e, em alguns casos, desgaste da banda de rodagem melhorado. Os valores da tangente delta baixos a 60 °C são indicativos de baixa histerese e consequentemente os pneus feitos usando tais formulações de borracha com valores da tangente delta baixos a 60 °C, normalmente, apresentam baixa resistência ao rolamento. Melhor interação entre o material de enchimento e o polímero de borracha nas formulações da banda de rodagem do pneu também resultam, tipicamente, em valores da tangente delta altos a 0 °C, que é indicativo de melhores características de tração.

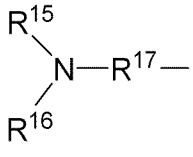
[006]A interação entre a borracha e o negro de fumo tem sido atribuída a uma combinação de absorção física (força de van der Waals) e quimissorção entre os grupos funcionais contendo oxigênio na superfície do negro de fumo e a borracha (vide D. Rivin, Aron J. e A. Medalia, Rubber Chem. & Technol. 41, 330 (1968) e A. Gessler, W. Hess, e A Medalia, Plast. *Processo de Borracha*, 3, 141 (1968)). Várias outras técnicas de modificação química, especialmente para a borracha de estireno-butadieno, feita pela polimerização da solução (S-SBR), também foram descritas por reduzir a perda de histerese, melhorando as interações polímero-material de enchimento. Em uma destas técnicas, a extremidade da cadeia de borracha da solução é modificada com aminobenzofenona. Isso melhora muito a interação entre o polímero e os grupos contendo oxigênio na superfície do negro de fumo (vide N. Nagata, Nippon Gomu Kyokaishi, 62, 630 (1989)). O acoplamento dos polímeros de solução aniônica é outro método de modificação terminal de cadeia comumente usado, que auxilia a interação polímero-material de enchimento supostamente por meio da reação aumentada com os grupos quinona na superfície do negro de fumo. O efeito desta interação é reduzir a agregação entre as partículas do negro de fumo, que por sua vez, melhoram a dispersão e, finalmente, reduzem a histerese. A funcionalização de uma extremidade da cadeia de borracha polimerizada da solução, usando um iniciador de lítio funcionalizado, também pode ser usada.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[007]A presente invenção provê a funcionalização do grupo terminal dos polímeros vivos de borracha para melhorar a sua afinidade para os materiais de enchimento, tais como o negro de fumo e/ou a sílica. Tais polímeros funcionalizados podem ser usados beneficamente na fabricação de pneus e outros produtos de borracha, onde a interação melhorada do polímero/material de enchimento é desejável. Nos compostos da banda de rodagem do pneu, isto pode resultar em baixa histerese de polímero, que por sua vez, pode fornecer um nível baixo de resistência a rolamento do pneu.

[008]A presente invenção é direcionada a um elastômero bifuncionalizado compreendendo o produto de reação de 1) um polímero elastomérico aniônico vivo iniciado com um iniciador funcional e 2) um terminador de polimerização funcional, em que

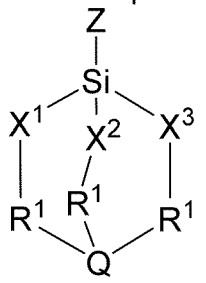
1)o polímero elastomérico aniônico vivo iniciado com um iniciador funcional é de fórmula AYLi, onde Y é um radical de polímero divalente, Li é um átomo de lítio ligado a um átomo de carbono de Y, e A é um radical contendo amina, tendo a fórmula X



(X)

[009]em que, R^{15} e R^{16}, independentemente, têm de 1 a 20 átomos de carbono e cada um é, independente, um grupo alquila, um grupo cicloalquila, um grupo aromático, um grupo alquila substituído, um grupo cicloalquila substituído ou um grupo aromático substituído, ou R^{15} e R^{16}, juntamente com o nitrogênio ao qual R^{15} e R^{16} estão ligados, compreendem um grupo amina heterocíclico, em que R^{15} e R^{16} juntos formam um grupo alcanodiila de 4 a 20 átomos de carbono ou um grupo alcanodiila substituído de 4 a 20 átomos de carbono, e R^{17} é uma ligação covalente, um grupo alcanodiila de 1 a 20 átomos de carbono ou um grupo alcanodiila substituído de 1 a 20 átomos de carbono; e

2) o terminador de polimerização funcional é de fórmula I

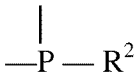


(I)

[010]em que R^1 é C1 a C4 alquila linear ou C1 a C4 alcanodiila ramificada; X^1, X^2, X^3 são independentemente O, S ou um grupo de fórmula (II) ou (III)

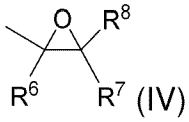


(II)

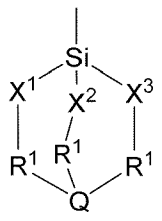


(III)

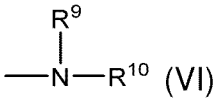
[011]onde R^2 é C1 C18 alquila linear ou ramificada; Z é R^3, $-OR^4$ ou $-R^5-X^4$; R^3, R^4 são independentemente C1 a C18 alquila linear ou ramificada; R^5 é C1 a C18 alcanodiila ou dialquil éter diila; X^4 é o halogênio ou um grupo de estrutura IV, V, VI, VII ou VIII



(IV)



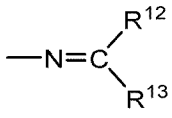
(V)



(VI)



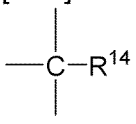
(VII)



(VIII)

[012]em que R^6, R^7, R^8, R^9 e R^{10} são independentemente H ou C1 a C8 alquila; R^{11} é C2 a C8 alcanodiila; R^{12} e R^{13} são independentemente H, arila ou C1 a C8 alquila;

[013]Q é N ou um grupo de estrutura IX



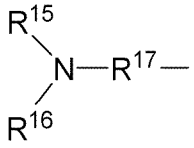
(IX)

[014]em que R^{14} é C1 a C8 alquila.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[015]Na presente invenção é descrito um elastômero bifuncionalizado compreendendo o produto de reação de 1) um polímero elastomérico aniônico vivo iniciado com um iniciador funcional e 2) um terminador de polimerização funcional, em que

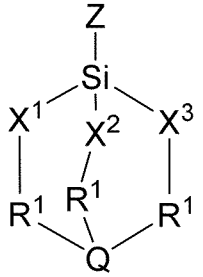
1)o polímero elastomérico aniônico vivo iniciado com um iniciador funcional é de fórmula AYLi, onde Y é um radical de polímero divalente, Li é um átomo de lítio ligado a um átomo de carbono de Y, e A é um radical contendo amina, tendo a fórmula X



(X)

[016]em que, R^{15} e R^{16}, independentemente, têm de 1 a 20 átomos de carbono e cada um é, independente, um grupo alquila, um grupo cicloalquila, um grupo aromático, um grupo alquila substituído, um grupo cicloalquila substituído ou um grupo aromático substituído, ou R^{15} e R^{16}, juntamente com o nitrogênio ao qual R^{15} e R^{16} estão ligados, compreendem um grupo amina heterocíclico, em que R^{15} e R^{16} juntos formam um grupo alcanodiila de 4 a 20 átomos de carbono ou um grupo alcanodiila substituído de 4 a 20 átomos de carbono, e R^{17} é uma ligação covalente, um grupo alcanodiila de 1 a 20 átomos de carbono ou um grupo alcanodiila substituído de 1 a 20 átomos de carbono; e

2) o terminador de polimerização funcional é de fórmula I

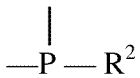


(I)

em que R^1 é C1 a C4 alquila linear ou C1 a C4 alcanodiila ramificada; X^1, X^2, X^3 são independentemente O, S ou um grupo de fórmula (II) ou (III)

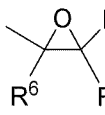


(II)

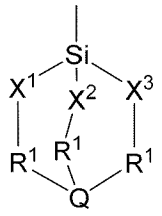


(III)

[017]onde R^2 é C1 C18 alquila linear ou ramificada; Z é R^3, $-OR^4$ ou $-R^5-X^4$; R^3, R^4 são independentemente C1 a C18 alquila linear ou ramificada; R^5 é C1 a C18 alcanodiila ou dialquil éter diila; X^4 é o halogênio ou um grupo de estrutura IV, V, VI, VII ou VIII



(IV)



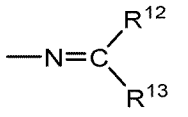
(V)



(VI)

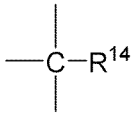


(VII)



(VIII)

[018]em que R^6, R^7, R^8, R^9, e R^{10} são independentemente H ou C1 a C8 alquila; R^{11} é C2 a C8 alcanodiila; R^{12} e R^{13} são independentemente H, arila ou C1 a C8 alquila; Q é N ou um grupo de estrutura IX



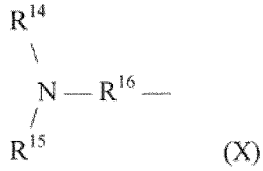
(IX)

[019]em que R^{14} é C1 a C8 alquila.

[020]A presente invenção provê um meio para a bifuncionalização do grupo terminal dos polímeros vivos de borracha para melhorar a sua afinidade para os materiais de enchimento, tais como o negro de fumo e/ou a sílica, por meio do uso de um iniciador de polimerização funcional e um terminador de polimerização funcional. O processo da presente invenção pode ser usado para funcionalizar qualquer polímero vivo que é terminado com um metal do grupo I ou II da tabela periódica. Estes polímeros podem ser produzidos usando técnicas que são bem-conhecidas às pessoas versadas na técnica. Os polímeros de borracha terminados com metal que podem ser funcionalizados com um terminador de fórmula I, de acordo com a presente invenção, podem ser feitos usando iniciadores monofuncionais tendo a fórmula estrutural geral P-M, em que P representa uma cadeia de polímero e em que M representa um metal do grupo I ou II.

[021]O iniciador usado para iniciar a polimerização, empregado na sintetização do polímero de borracha vivo que é funcionalizado de acordo com esta invenção é, tipicamente, selecionado do grupo que consiste em bário, lítio, magnésio, sódio e potássio. O lítio e magnésio são os metais que são mais comumente usados na síntese de tais polímeros terminados em metal (polímeros vivos). Normalmente, os iniciadores de lítio são mais preferidos.

[022]Os compostos organolítios são os iniciadores preferidos para uso em tais polimerizações. Os compostos organolítios que são usados como iniciadores são normalmente compostos de organomonolítio. Os compostos organolítios que são preferidos como iniciadores são os compostos monofuncionais, que podem ser representados pela fórmula: R-Li, em que R representa um radical hidrocarbila. Na presente invenção, a polimerização de um monômero na presença do iniciador forma um polímero elastomérico aniônico vivo de fórmula AYLi, onde Y é um radical de polímero divalente, Li é um átomo de lítio ligado a um átomo de carbono de Y, e A é um radical contendo amina, tendo a fórmula X



(X)

[023]em que, R^{14} e R^{15}, independentemente, têm de 1 a 20 átomos de carbono e cada um é, independente, um grupo alquila, um grupo cicloalquila, um grupo aromático, um grupo alquila substituído, um grupo cicloalquila substituído ou um grupo aromático substituído, ou R^{14} e R^{15}, juntamente com o nitrogênio ao qual R^{14} e R^{15} estão ligados, compreendem um grupo amina heterocíclico, em que R^{14} e R^{15} juntos formam um grupo alcanodiila de 4 a 20 átomos de carbono ou um grupo alcanodiila substituído de 4 a 20 átomos de carbono, e R^{16} é uma ligação covalente, um grupo alcanodiila de 1 a 20 átomos de carbono ou um grupo alcanodiila substituído de 1 a 20 átomos de carbono. Assim, o iniciador é de fórmula R-Li com R substituído

pela estrutura de fórmula X.

[024]Em uma modalidade, o iniciador de organolítio é um N, N-dialquilamino alquil-lítio, tal como 3-(N,N-dimetilamino)-1-propil-lítio, 3-(N,N-dimetilamino)-2-metil-1-propil-lítio, 3-(N,N-dimetilamino)-2,2-dimetil-1-propil-lítio, 4-(N,N-dimetilamino)-1-butil-lítio, 5-(N,N-dimetilamino)-1-pentil-lítio, 6-(N,N-dimetilamino)-1-hexil-lítio, 8-(N,N-dimetilamino)-1-propil-lítio e similares. De forma correspondente nesta modalidade, na fórmula X a estrutura do grupo é N,N-dialquilamino alquila, tal como 3-(N,N-dimetilamino)-1-propila, 3-(N,N-dimetilamino)-2-metil-1-propila, 3-(N,N-dimetilamino)-2,2-dimetil-1-propila, 4-(N,N-dimetilamino)-1-butila, 5-(N,N-dimetilamino)-1-pentila, 6-(N,N-dimetilamino)-1-hexila, 8-(N,N-dimetilamino)-1-propila e similares.

[025]Em uma modalidade, o iniciador de organolítio é um azacicloalquil alquil-lítio, tal como 3-piperidino-1-propil-lítio, 3-pirrolidino-1-propil-lítio e similares. Correspondentemente, nesta modalidade, na fórmula X a estrutura do grupo é 3-piperidino-1-propila, 3-pirrolidino-1-propila e similares. Em uma modalidade, o grupo é de 3-pirrolidino-1-propila e o iniciador é 3-pirrolidino-1-propil-lítio.

[026]A quantidade de iniciador de organolítio usada variará dependendo do peso molecular que é desejado para o polímero de borracha sendo sintetizado, bem como a temperatura de polimerização precisa que será empregada. A quantidade precisa de composto organolítio necessário para produzir um polímero de peso molecular desejado pode ser facilmente verificada por pessoas versadas na técnica. No entanto, como uma regra geral de 0,01 a 1 phm (partes por 100 partes em peso de monômero) de um iniciador de organolítio será usado. Na maioria dos casos, de 0,01 a 0,1 phm de um iniciador de organolítio será usado, sendo preferido usar de 0,025 a 0,07 phm do iniciador de organolítio.

[027]Muitos tipos de monômeros insaturados que contêm ligações duplas de carbono-carbono podem ser polimerizados em polímeros usando tais catalisadores de metal. Os polímeros elastoméricos ou de borracha podem ser sintetizados pela

polimerização de monômeros de dieno usando este tipo de sistema de iniciador de metal. Os monômeros de dieno que podem ser polimerizados em polímeros de borracha sintéticos podem ser diolefinas conjugadas ou não conjugadas. Os monômeros de diolefina conjugados contendo de 4 a 8 átomos de carbono são, em geral, preferidos. Os monômeros aromáticos substituídos por vinila podem também ser copolimerizados com um ou mais monômeros de dieno em polímeros de borracha, por exemplo, borracha de estireno-butadieno (SBR). Alguns exemplos representativos de monômeros de dieno conjugados que podem ser polimerizados em polímeros de borracha incluem 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-pentadieno, 2-fenil-1,3-butadieno e 4,5-dietil-1,3-octadieno. Alguns exemplos representativos de monômeros aromáticos substituídos por vinila que podem ser usados na síntese de polímeros de borracha incluem estireno, 1-vinilnaftaleno, 3-metilestireno, 3,5-dietilestireno, 4-propilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, 4-dodecilestireno, 3-metil-5-normal-hexilestireno, 4-fenilestireno, 2-etil-4-benzilestireno, 3,5-difenilestireno, 2,3,4,5-tetraetilestireno, 3-etil-1-vinilnaftaleno, 6-isopropil-1-vinilnaftaleno, 6-ciclo-hexil-1-vinilnaftaleno, 7-dodecil-2-vinilnaftaleno, α-metilestireno e similares.

[028]Os polímeros de borracha terminados em metal que são funcionalizados com um terminador de fórmula I em conformidade com a presente invenção são, geralmente, preparados por polimerizações de solução que usam solventes orgânicos inertes, tais como hidrocarbonetos alifáticos saturados, hidrocarbonetos aromáticos ou éteres. Os solventes usados em tais polimerizações de solução irão conter, normalmente, de cerca de 4 a 10 átomos de carbono por molécula e serão líquidos nas condições de polimerização. Alguns exemplos representativos de solventes orgânicos adequados incluem pentano, iso-octano, ciclo-hexano, normal-hexano, benzeno, tolueno, xileno, etilbenzeno, tetra-hidrofurano, e similares, sozinhos ou em mistura. Por exemplo, o solvente pode ser uma mistura de isômeros de hexano dife-

rentes. Tais polimerizações de solução resultam na formação de um cimento de polímero (uma solução altamente viscosa do polímero).

[029]Os polímeros de borracha vivos terminados em metal usados na prática desta invenção podem ser virtualmente qualquer peso molecular. No entanto, o peso molecular médio numérico do polímero de borracha vivo estará, tipicamente, dentro da faixa de cerca de 50.000 a cerca de 500.000. É mais típico para tais polímeros de borracha vivos ter pesos moleculares médios numéricos dentro da faixa de 100.000 a 250.000.

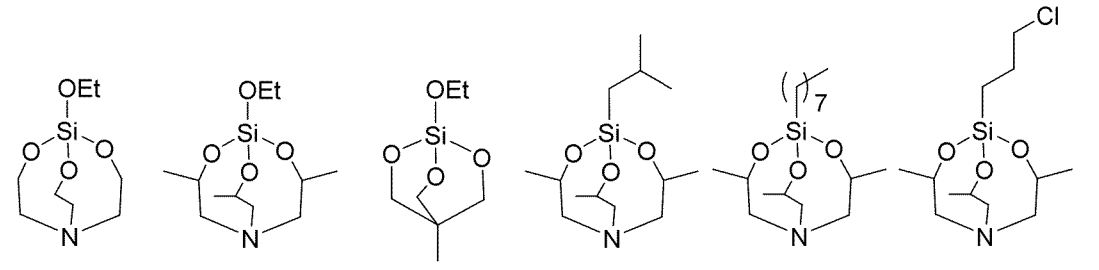
[030]O polímero de borracha vivo terminado em metal pode ser funcionalizado, simplesmente, adicionando uma quantidade estequiométrica de um terminador da fórmula I a uma solução do polímero de borracha (um cimento de borracha do polímero vivo). Em outras palavras, aproximadamente, um mol do terminador da fórmula I é adicionado por mol dos grupos de metal terminais no polímero de borracha vivo. O número de moles dos grupos terminais de metal em tais polímeros é considerado como sendo o número de moles do metal usado no iniciador. É obviamente possível adicionar mais que uma quantidade estequiométrica do terminador da fórmula I. No entanto, o uso de quantidades maiores não é benéfico às propriedades do polímero final. Não obstante, em muitos casos será desejável usar um ligeiro excesso do terminador de fórmula I para garantir que pelo menos uma quantidade estequiométrica seja de fato empregada ou controle a estequiometria da reação de funcionalização. Na maioria dos casos, cerca de 1,2 a cerca de 2 moles do terminador da fórmula I será usado por mol dos grupos terminais de metal no polímero vivo a ser tratado. No caso de não ser desejado funcionalizar todas as extremidades de cadeias terminadas em metal em um polímero de borracha, então, obviamente, quantidades menores do terminador de fórmula I podem ser usadas.

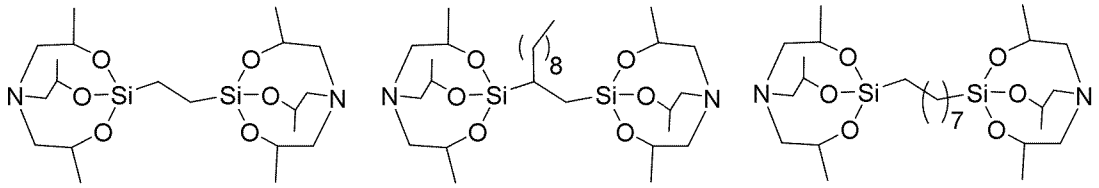
[031]O terminador de fórmula I reagirá com o polímero de borracha vivo terminado em metal sobre uma faixa de temperatura muito ampla. Por motivos práticos, a funcionalização de tais polímeros de borracha vivos será realizada a uma tempera-

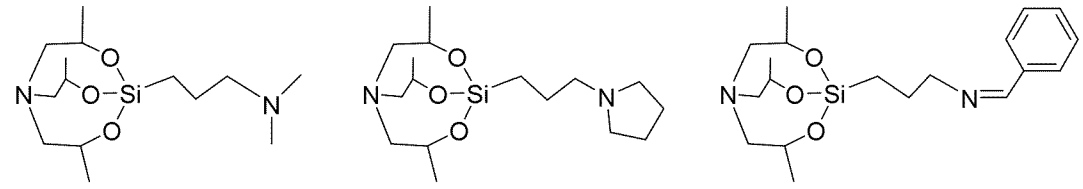
tura dentro da faixa de 0 °C a 150 °C. A fim de aumentar as taxas de reação, na maioria dos casos, será preferido usar uma temperatura dentro da faixa de 20 °C a 100 °C com temperaturas dentro da faixa de 50 °C a 80 °C sendo mais preferidas. A reação de tampamento é muito rápida e apenas tempos de reação muito curtos dentro da faixa de 0,1 a 2 horas são normalmente requeridos. No entanto, em alguns casos, tempos de reação de até cerca de 24 horas podem ser empregados para assegurar conversões máximas.

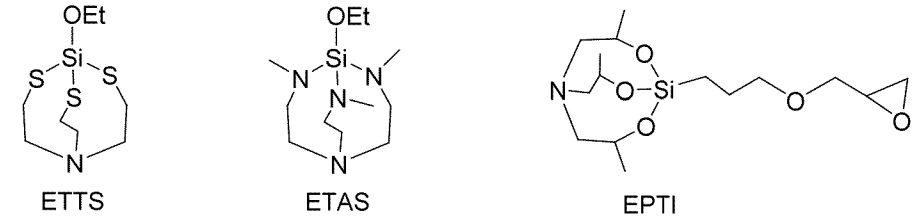
[032]Em uma modalidade, o terminador de fórmula I tem uma das estruturas mostradas na Tabela 1.

TABELA 1









ESTE: 1-etóxi-2,8,9-trioxa-5-aza-1-silabiciclo[3.3.3]undecano, ou etoxissilatrano

ESTI: 1-etóxi-3,7,10-trimetil-2,8,9-trioxa-5-aza-1-silabiciclo[3.3.3]undecano, ou 1-etóxi-3,7,10-trimetilsilatrano

ESTM: 1-etóxi-4-metil-2,6,7-trioxa-1-silabiciclo[2.2.2]octano

BSTI: 1-isobutil-3,7,10-trimetil-2,8,9-trioxa-5-aza-1-silabiciclo[3.3.3]undecano, ou 1-isobutil-3,7,10-trimetilsilatrano

TABELA 1 (CONT.)

OSTI: 1-octil-3,7,10-trimetil-2,8,9-trioxa-5-aza-1-silabiciclo[3.3.3]undecano, ou 1-octil-3,7,10-trimetilsilatrano

CSTI: 1-(3-cloropropil)-3,7,10-trimetil-2,8,9-trioxa-5-aza-1-silabiciclo[3.3.3]undecano, ou 1-(3-cloropropil)-3,7,10-trimetilsilatrano

BIPOS: 1,2-bis(3,7,10-trimetil-2,8,9-trioxa-5-aza-1-silabiciclo[3.3.3]undecan-1-il)etano, ou 1,2-bis(3,7,10-trimetilsilatrano)etano

BIDECS: 1,1'-(decano-1,2-di-il)bis(3,7,10-trimetil-2,8,9-trioxa-5-aza-1-silabiciclo[3.3.3]undecano), ou 1,1'-(decano-1,2-di-il)bis(3,7,10-trimetilsilatrano)

BIOCTS: 1,8-bis(3,7,10-trimetil-2,8,9-trioxa-5-aza-1-silabiciclo[3.3.3]undecan-1-il)octano, ou 1,8-bis(3,7,10-trimetilsilatrano)octano

DMASTI: N,N-dimetil-3-(3,7,10-trimetil-2,8,9-trioxa-5-aza-1-silabiciclo[3.3.3]undecan-1-il)propan-1-amina

PYSTI: 3,7,10-trimetil-1-(3-(pirrolidin-1-il)propil)-2,8,9-trioxa-5-aza-1-silabiciclo[3.3.3]undecano

BIMSTI: N-benzilideno-3-(3,7,10-trimetil-2,8,9-trioxa-5-aza-1-silabiciclo[3.3.3]undecan-1-il)propan-1-amina

ETTS: 1-etóxi-2,8,9-tritia-5-aza-1-silabiciclo[3.3.3]undecano; ou 1-etóxi-tiossilatrano

ETAS: 1-etóxi-2,8,9-trimetil-2,5,8,9-tetra-aza-1-silabiciclo[3.3.3]undecano; ou

1-etóxi-2,8,9-triazassilatrano

EPTI: 3,7,10-trimetil-1-(3-(oxiran-2-ilmetóxi)propil)-2,8,9-trioxa-5-aza-1-silabiciclo[3.3.3]undecano; ou 1-(3-(oxiran-2-ilmetóxi)propil)- 3,7,10-trimetilsilatrano

[033]Após a reação de funcionalização ser concluída, será normalmente desejável "matar" quaisquer cadeias de polidieno vivas que permanecer. Isto pode ser conseguido pela adição de um álcool, tal como o metanol ou etanol, ao cimento de polímero após a reação de funcionalização ser concluída, a fim de eliminar qualquer polímero vivo que não foi consumido pela reação com o terminador de fórmula I. A borracha de polidieno funcionalizada do grupo terminal pode, então, ser recuperada a partir da solução usando técnicas padrão.

[034]A invenção é ilustrada pelos seguintes exemplos que são meramente para fins de ilustração, e não devem ser considerados como limitantes do escopo da invenção ou do modo em que ela pode ser praticada. A menos que especificamente indicado do contrário, partes e porcentagens são dadas em peso.

EXEMPLO 1

[035]Neste exemplo, a polimerização em escala piloto de um elastômero não funcionalizado, é ilustrada. As polimerizações foram feitas em um reator de 60 galões a 65 °C. Uma pré-mistura de estireno e butadieno (113,5 kg, 12% em peso) foi carregada no reator com hexano, seguida pela adição do modificador (TMEDA, 39-43 mL) e iniciador (n-butil-lítio, 52-63 mL, 15% em peso). Quando a conversão esteve acima de 98%, a polimerização foi terminada com isopropanol. O elastômero não funcionalizado resultante foi rotulado como Amostra de Controle 1.

EXEMPLO 2

[036]Neste exemplo, a polimerização em escala piloto de um elastômero funcionalizado terminal obtido usando um iniciador funcional, é ilustrada.

[037]As polimerizações foram feitas em um reator de 60 galões a 65 °C. Uma pré-mistura de monômero de estireno e butadieno (113,5 kg, 12% em peso) foi

carregada no reator com hexano como solvente, seguida pela adição do modificador (TMEDA, 39-43 mL) e iniciador funcional (3-pirrolidino-1-propil-lítio, 200-250 mL, 5,75% em peso). Quando a conversão esteve acima de 98%, a polimerização foi terminada com isopropanol. O elastômero monofuncionalizado resultante foi rotulado como Amostra Comparativa 2.

EXEMPLO 3

[038]Neste exemplo, a polimerização em escala piloto de um elastômero funcionalizado terminal obtido usando um terminador funcional, é ilustrada.

[039]O terminador funcional usado na polimerização foi produzido como segue. Trisopropanolamina (253,0 g, da Aldrich), tetraetilsilicato (289 g, da Aldrich) e hidróxido de potássio (3,7 g, da Aldrich) foram misturados em um balão de 1 litro com três bocas equipado com aparelho de destilação. A mistura era então aquecida a 85 °C por manto térmico, e o etanol produzido a partir da reação foi removido sob pressão reduzida de 200 mmHg. Após 2 horas de reação, a pressão foi definida a 100 mmHg, e a mistura foi aquecida a 120 °C por hora adicional. O total de 230 mL de etanol foi recuperado da destilação. O produto bruto oleoso foi então destilado sob a pressão de ~ 2 mmHg e a temperatura de 120 °C. Total de 305 g (88,2% de rendimento) de sólido cristalino branco, 1-etóxi-3,7,10-trimetilsilatrano (ESTI), foi obtido. A análise de espectroscopia de ^{1}HNMR e ^{13}CNMR mostrou mais que 95% de pureza do produto desejado. m.p. 80-83 °C.

[040]As polimerizações da solução SBR foram feitas em um reator de 60 galões a 65 °C. Uma pré-mistura de monômero de estireno e butadieno (113,5 kg, 12% em peso) foi carregada no reator com hexano como solvente, seguida pela adição do modificador (TMEDA, 39-43 mL) e iniciador (n-butil-lítio, 52-63 mL, 15% em peso). Quando a conversão esteve acima de 98%, a polimerização foi terminada com o terminador funcional 1-etóxi-3,7,10-trimetilsilatrano (ESTI). O elastômero monofuncionalizado resultante foi rotulado como Amostra Comparativa 3.

EXEMPLO 4

[041]Este exemplo ilustra a polimerização em escala piloto de um elastômero bifuncionalizado funcionalizado em ambas as extremidades da cadeia. O elastômero bifuncionalizado foi obtido usando um iniciador funcional e um terminador funcional.

[042]As polimerizações foram feitas em um reator de 60 galões a 65 °C. Uma pré-mistura de monômero de estireno e butadieno (113,5 kg, 12% em peso) foi carregada no reator com hexano como solvente, seguida pela adição do modificador (TMEDA, 39-43 mL) e iniciador funcional (3-pirrolidino-1-propil-lítio, 200-250 mL, 5,75% em peso). Quando a conversão esteve acima de 98%, a polimerização foi terminada com o terminador funcional 1-etóxi-3,7,10-trimetilsilatrano (ESTI). O elastômero bifuncionalizado resultante foi rotulado como Amostra Inventiva 4.

EXEMPLO 5

[043]Os polímeros dos Exemplos 1 a 4 foram caracterizados usando técnicas diferentes, por exemplo, cromatografia de exclusão de tamanho (SEC) para determinação do peso molecular, calorimetria de varredura dinâmica (DSC, inflexão a 10 °C/min) para determinação de Tg, IV para determinação do teor de cis, trans, estireno e vinila, e medições de viscosidade Mooney com os resultados apresentados nas Tabelas 2 e 3. A Amostra 1, SBR não funcional do Exemplo 1, foi rotulada como controle. A Amostra 2, SBR monofuncionalizada do Exemplo 2 obtida usando um iniciador funcional, foi rotulada como comparativa. A Amostra 3, SBR monofuncionalizada SBR do Exemplo 3 obtida usando um iniciador funcional, foi rotulada como comparativa. A Amostra 4, SBR bifuncionalizada do Exemplo 4 obtida usando tanto um iniciador funcional e um terminador funcional, representa a presente invenção.

TABELA 2

Amostra de Polímero	Total Mn (g/mol)	PDI

1: SBR[1] (Controle)	225.000	1,02
2: PPL-SBR[2] (Comparativa)	354.000	1,46
3: ESTI-SBR[3] (Comparativa)	212.000	1,04
4: PPL-ESTI-SBR[4] (Inventiva)	294.000	1,28

[1] SBR não funcionalizada do Exemplo 1

[2] SBR funcionalizada iniciada com pirrolidino propil-lítio (PPL) do Exemplo 2

[3] SBR funcionalizada terminada com 1-etóxi-3,7,10-trimetilsilatrano (ESTI) do Exemplo 3.

[4] SBR funcionalizada iniciada com PPL e terminada com ESTI do Exemplo 4.

TABELA 3

Amostra de Polímero*	Mooney	Cis %	Trans %	Estireno %	Vinila %[5]	Tg ℃
1: SBR (Controle)	71	16	15	20	49	-23
2: PPL-SBR (Comparativa)	58	15	14	21	51	-23
3: ESTI-SBR (Comparativa)	71	16	15	21	49	-22
4: PPL-ESTI-SBR (Inventiva)	64	15	14	20	51	-22

[5] Teor de vinila expresso como por cento em peso baseado no peso total de polímero.

*Vinila inferior e Tg inferior análoga a estes polímeros também foram sintetizadas tendo um teor de estireno de cerca de 18 por cento, teor de vinila de cerca de 10 por cento e Tg de cerca de -72 ℃.

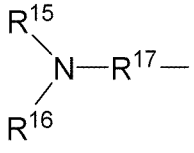
[044]Embora, determinadas modalidades e detalhes representativos foram mostrados para fins de ilustração da presente invenção, ficará aparente aos versa-

dos na técnica, que várias alterações e modificações podem ser feitas no documento sem se distanciar do escopo da presente invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Elastômero bifuncionalizado compreendendo o produto de reação de 1) um polímero elastomérico aniônico vivo iniciado com um iniciador funcional e 2) um terminador de polimerização funcional, **CARACTERIZADO** pelo fato de que

1) o polímero elastomérico aniônico vivo iniciado com um iniciador funcional é de fórmula AYLi, onde Y é um radical de polímero divalente, Li é um átomo de lítio ligado a um átomo de carbono de Y, e A é um radical contendo amina, tendo a fórmula X

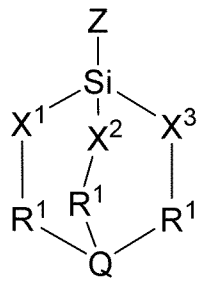


(X)

em que, R^{14} e R^{15}, independentemente, têm de 1 a 20 átomos de carbono e cada um é, independente, um grupo alquila, um grupo cicloalquila, um grupo aromático, um grupo alquila substituído, um grupo cicloalquila substituído ou um grupo aromático substituído, ou R^{15} e R^{16}, juntamente com o nitrogênio ao qual R^{15} e R^{16} estão

ligados, compreendem um grupo amina heterocíclico, em que R^{15} e R^{16} juntos formam um grupo alcanodiila de 4 a 20 átomos de carbono ou um grupo alcanodiila substituído de 4 a 20 átomos de carbono, e R^{17} é uma ligação covalente, um grupo alcanodiila de 1 a 20 átomos de carbono ou um grupo alcanodiila substituído de 1 a 20 átomos de carbono; e

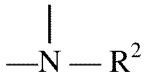
2) o terminador de polimerização funcional é de fórmula I



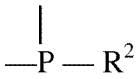
(I)

em que R^1 é C1 a C4 alquila linear ou C1 a C4 alcanodiila ramificada;

X^1, X^2, X^3 são independentemente O, S ou um grupo de fórmula (II) ou (III)

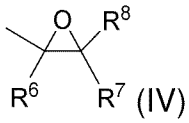


(II)

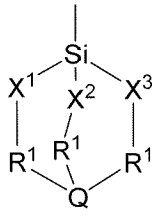


(III)

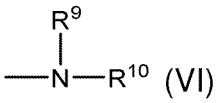
em que R^2 é C1 C18 alquila linear ou ramificada; Z é R^3, $-OR^4$ ou $-R^5-X^4$; R^3, R^4 são independentemente C1 a C18 alquila linear ou ramificada; R^5 é C1 a C18 alcanodiila ou dialquil éter diila; X^4 é o halogênio ou um grupo de estrutura IV, V, VI, VII ou VIII



(IV)



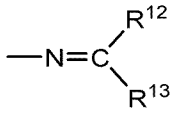
(V)



(VI)

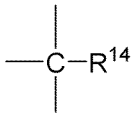


(VII)



(VIII)

em que R^6, R^7, R^8, R^9, e R^{10} são independentemente H ou C1 a C8 alquila; R^{11} é C2 a C8 alcanodiila; R^{12} e R^{13} são independentemente H, arila ou C1 a C8 alquila; Q é N ou um grupo de estrutura IX



(IX)

em que R^{14} é C1 a C8 alquila.

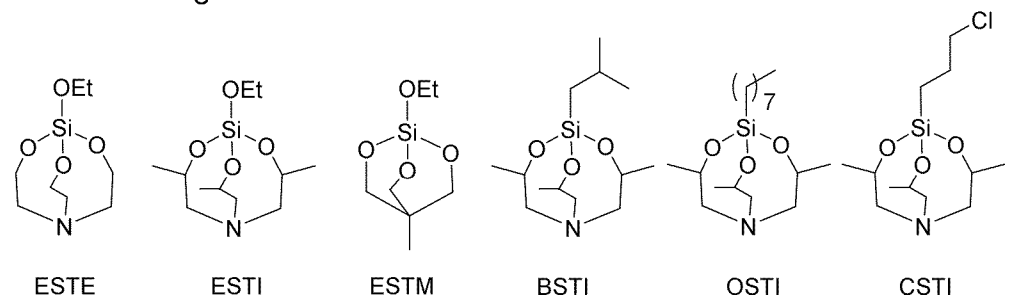
2. Elastômero funcionalizado, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato do elastômero aniônico vivo ser derivado de pelo menos um monômero de dieno e, opcionalmente, pelo menos um monômero aromático de vinila.

3. Elastômero funcionalizado, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato do elastômero aniônico vivo ser derivado de pelo menos um isopreno e butadieno e, opcionalmente, de estireno.

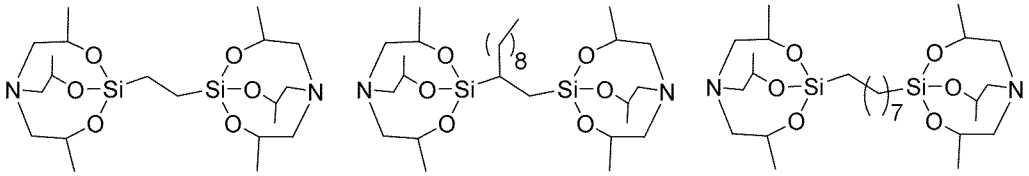
4. Elastômero funcionalizado, de acordo com a reivindicação 1,

CARACTERIZADO pelo fato do elastômero aniônico vivo ser derivado de butadieno e estireno.

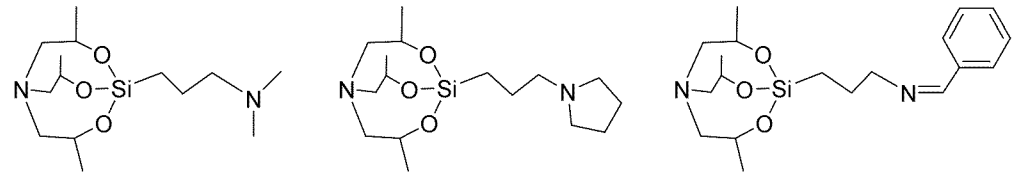
5. Elastômero funcionalizado, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato do terminador de fórmula I ser selecionado do grupo que consiste nas seguintes estruturas:



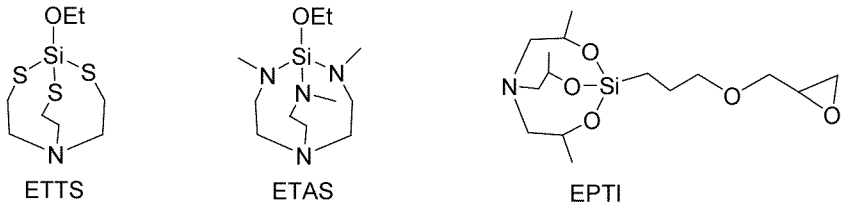
ESTE ESTI ESTM BSTI OSTI CSTI



BIPOS BIDECS BIOCTS

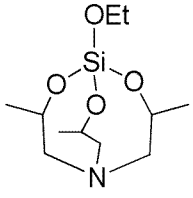


DMASTI PYSTI BIMSTI

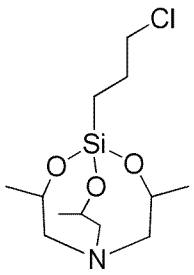


ETTS ETAS EPTI

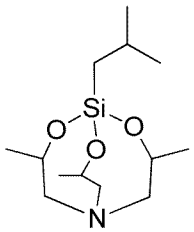
6. Elastômero funcionalizado, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato do terminador de polimerização de fórmula I ter a estrutura:



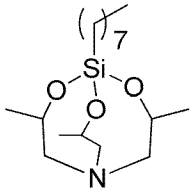
7. Elastômero funcionalizado, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato do terminador de polimerização de fórmula I ter a estrutura:



8. Elastômero funcionalizado, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato do terminador de polimerização de fórmula I ter a estrutura:



9. Elastômero funcionalizado, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato do terminador de polimerização de fórmula I ter a estrutura:



10. Elastômero funcionalizado, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato da estrutura da fórmula X ser selecionada do grupo que consiste em 3-(N,N-dimetilamino)-1-propila; 3-(N,N-dimetilamino)-2-metil-1-propila; 3-(N,N-dimetilamino)-2,2-dimetil-1-propila; 4-(N,N-dimetilamino)-1-butila; 5-(N,N-dimetilamino)-1-pentila; 6-(N,N-dimetilamino)-1-hexila; 8-(N,N-dimetilamino)-1-propila; 3-piperidino-1-propila e 3-pirrolidino-1-propila.

RESUMO

"POLÍMERO BIFUNCIONALIZADO"

A presente invenção é direcionada a um elastômero bifuncionalizado compreendendo o produto de reação de (1) um polímero elastomérico aniônico vivo iniciado com um iniciador funcional e (2) um terminador de polimerização funcional.