



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

(11) PI 0709819-7 B1

(22) Data do Depósito: 12/04/2007

(45) Data de Concessão: 03/04/2018



* B R P I 0 7 0 9 8 1 9 B 1 *

(54) Título: COMPOSIÇÃO INCLUINDO MÚLTIPLOS POLÍMEROS FUNCIONALIZADOS

(51) Int.Cl.: C08L 15/00; C08L 19/00; C08C 19/44; C08K 3/00

(52) CPC: C08L 15/00,C08L 19/006,C08C 19/44,C08K 3/0033

(30) Prioridade Unionista: 13/04/2006 US 60/791,806

(73) Titular(es): BRIDGESTONE CORPORATION

(72) Inventor(es): YUAN-YONG YAN

COMPOSIÇÃO INCLUINDO MÚLTIPLOS POLÍMEROS FUNCIONALIZADOS
INFORMAÇÕES ANTECEDENTES

Os artigos de borracha, tais como bandas de rodagem de pneu são freqüentemente feitos de composições elastoméricas que contêm um ou mais materiais de reforço, tais como, por exemplo, negro de fumo particulado e sílica; vide, por exemplo, *The Vanderbilt Rubber Handbook*, 13ª edição (1990), págs. 603-04.

Tipicamente, cargas, materiais elastoméricos e aditivos são escolhidos de modo a prover uma composição a partir da qual podem ser feitos artigos de borracha com um compromisso aceitável ou equilíbrio de propriedades de desempenho, tais como tração, resistência à abrasão, histerese, etc. Garantir que as cargas de reforço sejam bem dispersas por todos os materiais elastoméricos não somente aperfeiçoa a processabilidade como também atua para melhorar as propriedades físicas. A dispersão das cargas pode ser aperfeiçoada mediante aumento de sua interação com os elastômeros. Exemplos de esforços desse tipo incluem misturação em alta temperatura na presença de promotores seletivamente reativos, oxidação de superfície dos materiais de composição, enxerto de superfície e modificações químicas nas extremidades terminais dos polímeros.

Modificação química ou funcionalização dos polímeros para aumentar a interatividade entre o polímero e as cargas particuladas também pode neutralizar a tendência de aglomeração das partículas de carga. Dissociação de tais aglomerados pode afetar negativamente as propriedades físicas dos artigos feitos a partir de composições com carga; desse modo, redução da tendência de aglomeração das partículas de carga também é desejável.

O uso de composições que empregam mais do que um

tipo de carga particulada está crescendo. Polímeros funcionalizados, isto é, polímeros que incluem um ou mais grupos funcionais (tipicamente funcionalidade terminal), interagem diferentemente com cargas diferentes.

5 Interatividade adequada freqüentemente é procurada mediante mistura de dois ou mais polímeros diferentemente funcionalizados, e essa abordagem supõe que grupos funcionais que interagem com uma carga específica apresentarão a mesma interatividade ou interatividade
10 similar em um sistema de carga misturada. Alguns tentaram prover múltiplas funcionalidades em um esquema de reação única; vide, por exemplo, a Publicação de Patente dos Estados Unidos 2006/0135701 A1, que ensina um processo de terminação-funcionalização seqüencial pelo que múltiplos
15 grupos funcionais podem ser ligados à mesma cadeia de polímero.

Onde um elastômero é feito mediante técnicas de polimerização aniônica, a ligação de certos grupos funcionais é difícil devido ao fato de que os carbânions,
20 tais como os polímeros ativos, são terminados mediante átomos de hidrogênio ativos presentes, por exemplo, nos grupos amina primário e secundário. Contudo, grupos aminas funcionais proporcionam interação desejável com cargas particuladas; particularmente negro de fumo, de modo que
25 métodos comercialmente úteis de prover polímeros ativos com funcionalidade de amina permanecem desejáveis. Devido ao fato da interação com as cargas tender a aumentar à medida que o número de hidrogênios ligados ao nitrogênio do amino aumenta, a provisão de polímeros funcionalizados com amina
30 secundária e primária é particularmente desejável.

Um procedimento para prover funcionalidade de amina aos polímeros anionicamente iniciados é descrito por K. Ueda e outros, "Synthesis of Polymers with Amino End

Groups - 3. Reactions of Anionic Living Polymers with α -Halo- ω -aminoalkanes with a Protected Amino Functionality", *Macromolecules*, **1990**, 23, 939-45. Poliestireno ativo aniônico é reagido com um α -Halo- ω -aminoalcano seguido pela desproteção da funcionalidade de amina protegida com trialkylsilyl para prover um poliestireno funcionalizado com amina primária. As condições de laboratório acadêmico empregadas limitam a utilidade desse procedimento, contudo, um fato reconhecido por outras publicações acadêmicas; vide, por exemplo, R. Quirk et al., "Anionic Synthesis of ω -Dimethylamino-Functionalized Polymers by Functionalization of Polymeric Organolithiums with 3-Dimethylaminopropyl Chloride", *Polym. Int.*, **1999**, 48, 99-108.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

As reivindicações anexas apresentam um processo para preparar polímeros que incluem grupos funcionais diferentes e composições feitas com tais polímeros e por intermédio de tal processo.

Em um aspecto é provida uma composição que inclui primeiro e segundo polímeros funcionalizados, carga particulada de negro de fumo e carga particulada de sílica. O primeiro polímero funcionalizado inclui pelo menos um grupo funcional incluindo pelo menos um átomo de nitrogênio, o segundo polímero funcionalizado inclui pelo menos um grupo funcional incluindo pelo menos uma fração de alcoxissilano, e um dos primeiro e segundo polímeros funcionalizados é criado na presença do outro. O primeiro tipo de grupo funcional constitui de aproximadamente 25 a aproximadamente 50% da soma do primeiro e segundo tipo de grupos funcionais.

Em outro aspecto é provida uma composição que

inclui pelo menos dois tipos de carga articulada. A composição é feita por intermédio de um processo que inclui a provisão de uma composição incluindo cadeias de polímero ativo; permitindo que uma porção das cadeias reaja com uma primeira composição de modo a prover um primeiro polímero funcionalizado; e introduzir um segundo composto na composição e permitir que outra porção das cadeias reaja com o segundo composto de modo a prover um segundo polímero funcionalizado na presença do primeiro polímero funcionalizado. O primeiro polímero funcionalizado interage preferencialmente com um dos tipos de carga particulada, e o segundo polímero funcionalizado interage preferencialmente com outro dos tipos de carga particulada.

Em um aspecto adicional é provido um processo que inclui prover uma composição incluindo cadeias de polímero ativo; permitindo que uma porção das cadeias reaja com um primeiro composto de modo a prover um primeiro polímero funcionalizado; e introduzir um segundo composto na composição e permitir que outra porção das cadeias reaja com o segundo composto de modo a prover um segundo polímero funcionalizado na presença do primeiro polímero funcionalizado. O primeiro polímero funcionalizado interage preferencialmente com um tipo de carga particulada, e o segundo polímero funcionalizado interage preferencialmente com outro tipo de carga particulada.

A descrição detalhada a seguir explica adicionalmente os aspectos anteriores e pode incluir outros aspectos. Para auxiliar no entendimento dessa descrição, certas definições são providas imediatamente abaixo, e se pretende que elas se apliquem do princípio ao fim a menos que o texto adjacente explicitamente indique uma intenção contrária:

"polímero" significa o produto de polimerização de um ou mais monômeros e é inclusivo de homo-, co-, ter-, tetrapolímeros, etc.;

5 "mer" ou "unidade mer" significa aquela porção de um polímero derivada de uma única molécula reagente (por exemplo, mer de etileno tem a fórmula geral $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$);

"copolímero" significa um polímero que inclui unidades mer derivadas de dois reagentes (normalmente monômeros) e é inclusivo de copolímeros aleatórios, em
10 blocos, segmentados, de enxerto, etc.;

"interpolímero" significa um polímero que inclui unidades mer derivadas de pelo menos dois reagentes (normalmente monômeros) e é inclusivo de copolímeros, terpolímeros, tetrapolímeros, e semelhante;

15 "polieno" significa uma molécula com pelo menos duas ligações duplas localizadas na porção mais longa ou cadeia da mesma, e inclui especificamente os dienos, trienos, e semelhantes;

"terminal" significa uma extremidade de uma
20 cadeia de polímero;

quando usado como um adjetivo, "terminal" significa aquele grupo ou fração que está localizado no terminal de uma molécula ou cadeia de polímero (por exemplo, um grupo amino terminal seria um grupo amino que
25 estaria localizado em um terminal);

"temperatura de descarga" significa uma temperatura superior prescrita na qual um composto é evacuado do equipamento de misturação (por exemplo, um misturador Banbury) para um moinho para ser trabalhado em
30 folhas;

"grupo amino protegido" significa um grupo amino tendo um átomo de nitrogênio amino ligado a átomos exceto hidrogênio, mas capaz de ser convertido em um grupo amino

primário ou secundário, desde que o grupo não termine (isto é, reaja diretamente com) um carbânion, tal como um polímero ativo; e

“histerese” significa a diferença entre a energia aplicada para deformar um artigo feito a partir de um composto elastomérico e a energia liberada quando o artigo retorna ao seu estado inicial, não-deformado.

DESCRIÇÃO DETALHADA DAS MODALIDADES PREFERIDAS

A composição inclui pelo menos dois tipos de polímeros funcionalizados. Um dos polímeros funcionalizados inclui uma cadeia polimérica com um grupo funcional terminal que inclui pelo menos um átomo de nitrogênio; o grupo amino funcional pode incluir pelo menos um átomo de hidrogênio ligado ao átomo de nitrogênio, isto é, uma amina primária ou secundária. Outro dos polímeros funcionalizados inclui uma cadeia polimérica com outro grupo funcional. Em certa modalidade, o primeiro polímero funcionalizado constitui de aproximadamente 25 a aproximadamente 50% da quantidade total dos polímeros funcionalizados. Em outra modalidade, um dos polímeros funcionalizados é preparado na presença de outro dos polímeros funcionalizados.

A cadeia polimérica pode ser elastomérica e pode incluir unidades mer que incluem insaturação. Tais unidades podem ser derivadas de polienos, particularmente dienos e trienos (por exemplo, mirceno). Polienos ilustrativos incluem dienos C₄-C₁₂, particularmente dienos conjugados, tais como, mas não limitados a, 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno e 1,3-hexadieno. Homo e interpolímeros que incluem apenas unidades mer derivadas de polieno constituem um tipo ilustrativo de elastômero.

A cadeia polimérica também pode incluir grupos aromáticos pendentos, tais como podem ser providos através

da incorporação das unidades mer derivadas de vinis aromáticos, particularmente os vinis aromáticos C₈-C₂₀, tais como, por exemplo, estireno, α -metil estireno, *p*-metil estireno, vinil tolueos e vinil naftalenos. Quando usadas em conjunto com um ou mais polienos, as unidades mer com aromaticidade pendente podem constituir de aproximadamente 1% a aproximadamente 50% em peso, a partir de aproximadamente 10% a aproximadamente 45% em peso ou de aproximadamente 20% a aproximadamente 30% em peso, da cadeia de polímero; tais interpolímeros constituem uma classe exemplar de polímeros. A microestrutura de tais interpolímeros pode ser aleatória, isto é, as unidades mer derivadas de cada tipo de monômero constituinte preferivelmente não formam blocos e, em vez disso, são incorporadas de uma maneira não-repetitiva, essencialmente de maneira simultânea. Microestrutura aleatória pode prover vantagem específica em certas aplicações de uso final, tais como, por exemplo, composições de borracha usadas na fabricação de bandas de rodagem de pneu.

Elastômeros exemplares incluem poli(butadieno), (poli)isopreno (natural ou sintetizado) e interpolímeros de butadieno e estireno, tais como, por exemplo, copoli(estireno/butadieno) também conhecido como SBR.

Os polienos podem se incorporar nas cadeias poliméricas em mais do que uma forma. Especialmente para aplicações de banda de rodagem de pneu, controlar essa forma de incorporação pode ser desejado. Uma cadeia de polímero com microestruturas 1,2, dada como uma percentagem numérica com base no teor total de polietileno, de a partir de aproximadamente 10 a aproximadamente 80%, opcionalmente de aproximadamente 25 a 65%, pode ser desejável para certas aplicações de uso final. Um polímero que tem uma microestrutura 1,2 total de não mais do que aproximadamente

50%, preferivelmente não mais do que aproximadamente 45%, mais preferivelmente não mais do que aproximadamente 40%, ainda mais preferivelmente não mais do que aproximadamente 35%, e mais preferivelmente não mais do que aproximadamente 30%, com base no teor de polieno total é considerado como sendo "substancialmente linear".

O peso molecular médio de índice (M_n) do polímero tipicamente é tal que uma amostra resfriada apresenta uma viscosidade Mooney de goma ($ML_4/100\text{ }^\circ\text{C}$) a partir de ~2 a ~150, mais comumente de ~2,5 a ~125, ainda mais comumente de ~5 a ~100, e mais comumente a partir de ~10 a ~75. Valores M_n exemplares variam de ~5.000 a ~200.000, comumente de ~25.000 a ~150.000 e tipicamente a partir de ~50.000 a ~125.000.

Os polímeros anteriormente mencionados podem ser feitos mediante polimerização em emulsão ou polimerização em solução, com essa última proporcionando maior controle com relação a tais propriedades como aleatoriedade, microestrutura, etc. As polimerizações em solução têm sido realizadas desde aproximadamente metade do século XX; e seus aspectos gerais são conhecidos daqueles de conhecimento comum na técnica, mas certos aspectos são providos aqui para conveniência de referência.

A polimerização de solução envolve tipicamente um iniciador. Iniciadores exemplares incluem compostos de organolítio, particularmente compostos de alquillítio. Exemplos de iniciadores de organolítio incluem N-lítio-hexametilenoimina; n-butillítio; tributilestanho lítio; compostos de dialquilaminolítio, tais como dimetilaminolítio, dietilaminolítio, dipropilaminolítio, dibutilaminolítio e semelhantes; compostos de dialquilaminoalquillítio, tais como dietilaminopropillítio; e aqueles compostos de trialquil estanil lítio envolvendo

grupos alquil C_1 - C_{12} , preferivelmente C_1 - C_4 .

Iniciadores multifuncionais, isto é, iniciadores capazes de formar polímeros com mais do que uma extremidade ativa, também podem ser usados; contudo, o uso desses iniciadores pode resultar em polímeros com funcionalidades diferentes em cada terminal os quais, em certas circunstâncias, podem apresentar desafios de processamento, por exemplo, viscosidades Mooney de composto indesejavelmente elevadas. Exemplos de iniciadores multifuncionais incluem, mas não são limitados a, 1,4-dilitiobutano, 1,10-dilitiodecano, 1,20-dilitioeicosano, 1,4-dilitiobenzeno, 1,4-dilitionaftaleno, 1,10-dilitioantraceno, 1,2-dilitio-1,2-difeniletano, 1,3,5-trilitiopentano, 1,5,15-trilitioeicosano, 1,3,5-trilitiociclohexano, 1,3,5,8-tetralitiodecano, 1,5,10,20-tetralitioeicosano, 1,2,4,6-tetralitiociclohexano e 4,4'-dilitiobifenil.

Também são úteis os assim chamados iniciadores funcionalizados que se tornam incorporados na cadeia de polímero, desse modo proporcionando um grupo funcional na extremidade iniciada da cadeia. Exemplos de tais materiais incluem o produto de reação dos compostos de organolítio e, por exemplo, compostos orgânicos contendo N (por exemplo, aldiminas substituídas, cetiminas, aminas secundárias, etc.) opcionalmente pré-reagidas com um composto, tal como diisopropenilbenzeno. Uma descrição mais detalhada desses materiais pode ser encontrada, por exemplo, nas Patentes dos Estados Unidos 5.153.159 e 5.567.815.

Solventes de polimerização em solução típicos incluem vários alcanos acíclicos e cíclicos C_5 - C_{12} , assim como seus derivados alquilados, certos compostos aromáticos líquidos, e suas misturas. Solventes que contêm átomos de hidrogênio ativos podem esfriar a polimerização aniônica e

desse modo (tipicamente) são evitados.

Em polimerizações em solução, não somente a randomização das unidades mer como também o teor de vinil (isto é, microestrutura 1,2) podem ser aumentados através da inclusão de um coordenador, normalmente um composto polar, nos ingredientes de polimerização. Até 90 ou mais equivalentes de coordenador podem ser usados por equivalente de iniciador, com a quantidade dependendo, por exemplo, da quantidade de teor de vinil desejada, o nível de monômero de não-polieno empregado, a temperatura de reação e a natureza do coordenador específico empregado. Compostos úteis como coordenadores incluem compostos orgânicos tendo um heteroátomo com um par de elétrons não ligados (por exemplo, O ou N). Exemplos incluem dialquil éteres de mono e oligo-alquilenos glicólicos; éteres coroa; aminas terciárias, tais como tetrametiletileno diamina; THF; oligômeros THF; oxolanil alcanos oligoméricos cíclicos e lineares, tais como 2,2'-di(tetrahidrofuril) propano, di-piperidil etano, hexametilfosforamida, N,N'-dimetilpiperazina, diazabicyclooctano, dietil éter, tributilamina, e semelhante. Detalhes de coordenadores de oxolanil oligomérico cíclico e linear podem ser encontrados na Patente dos Estados Unidos 4.429.091, cujo ensinamento relacionado à fabricação e uso de tais materiais é incorporado aqui mediante referência.

As condições tipicamente empregadas na polimerização de solução são conhecidas, embora uma descrição representativa seja provida para a conveniência do leitor. O que se segue se baseia em um processo em batelada, embora estender essa descrição para outros processos, tais como de semi-batelada ou contínuo esteja dentro da capacidade daqueles versados de uma forma geral na técnica.

As polimerizações começam tipicamente mediante carregamento de uma mistura de monômero(s) e solvente em um recipiente de reação adequado, seguido pela adição de coordenador (se usado) e iniciador, os quais freqüentemente são adicionados como parte de uma solução ou mistura; alternativamente, monômero(s) e coordenador podem ser adicionados ao iniciador. Condições anidras, anaeróbicas, são tipicamente empregadas. Os reagentes podem ser aquecidos até uma temperatura de até aproximadamente 150 °C e agitados. Após um grau desejado de conversão ter sido alcançado, a fonte de calor (se usada) pode ser removida. Se o recipiente de reação deve ser reservado apenas para as polimerizações, a mistura de reação pode ser removida para um recipiente de pós-polimerização para funcionalização e/ou esfriamento.

Nesse ponto, a mistura de reação é comumente referida como "cimento de polímero" devido à sua concentração relativamente elevada de polímero, tipicamente pelo menos o dobro das concentrações encontradas nos tipos de polimerizações em escala de laboratório empregadas por Ueba e outros, discutidas acima. O cimento de polímero pode ser considerado como uma composição relativamente viscosa que inclui várias cadeias de polímero ativo (carbânion). A funcionalização ocorre antes de esses carbânions serem esfriados.

A descrição da funcionalização seqüencial a seguir utiliza duas etapas para prover dois polímeros funcionalizados; esse ensinamento pode ser estendido por aqueles versados de uma forma geral na técnica para abranger a provisão de mais do que dois polímeros funcionalizados através do uso de etapas adicionais, uso de múltiplos compostos de funcionalização em uma ou mais das

reações de funcionalização, e semelhante.

Adicionalmente, a descrição a seguir ensina a provisão da funcionalidade interativa de negro de fumo em primeiro lugar seguida pela provisão da funcionalidade interativa de sílica, especificamente, reação com um composto que conduz à funcionalização de amino seguida pela reação com um silicato para prover a funcionalização de (alcoxi)silano. Aqueles versados de uma forma geral na técnica podem conceber variações dessa ordem.

Ao considerar a ordem da funcionalização, um problema que pode ter algum efeito prático ou consequência é a tendência de certos grupos funcionais em resultar em reações de acoplamento indesejadas, as quais podem complicar o processamento dos polímeros funcionalizados. Conseqüentemente, na descrição a seguir, reagir em primeiro lugar algumas cadeias de polímero com um composto contendo grupo amino protegido pode ser preferível porque essa reação resulta em um grupo funcional que não tende a participar nas reações de acoplamento.

A primeira funcionalização pode ser realizada mediante introdução ao cimento de polímero de um composto que inclui pelo menos um grupo amino protegido. Aqueles de conhecimento comum na técnica podem considerar muitos de tais compostos, mas duas categorias amplas são providas com o propósito de ilustração.

Um material contendo grupo amino inclui pelo menos uma funcionalidade nucleofílica além de um grupo amino protegido; esses materiais são referidos aqui como reagentes de categoria A. Um grupo nucleofílico conveniente é um átomo de halogênio (preferivelmente Cl, Br ou I), o qual pode reagir prontamente com o contra-cátion do polímero ativo (carbânion), tipicamente um íon de metal alcalino, tal como Li^+ . Nesses materiais, o átomo de

nitrogênio do grupo amino protegido pode se ligar aos grupos que geralmente não são reativos para polímeros ativos e ainda assim podem ser removidos seletivamente e completamente sob condições que não degradam tais polímeros. Exemplos de tais materiais incluem a classe de materiais conhecida como aza-dissilacicloalcanos, particularmente aqueles onde a estrutura de anel inclui 5 ou 6 átomos e aqueles onde o átomo Si é di-substituído; exemplos específicos incluem 1-(3-halopropil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-dissilaciclopentano, 1-(3-halopropil)-2,2,5,5-tetraetil-1-aza-2,5-disilaciclopentano, 1-(3-halopropil)-2,2,6,6-tetrametil-1-aza-2,6-dissilaciclopentano, 1-(3-halopropil)-2,2,6,6-tetraetil-1-aza-2,6-dissilaciclohexano, 1-(2-haloetil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-dissilaciclopentano, e semelhante. O átomo de halogênio pode ser espaçado do nitrogênio de amino por uma cadeia de alquil C₂-C₃, e os grupos alquil ligados aos átomos Si podem ser (independentemente) grupos alquil C₁-C₂. Por razões incluindo custo e disponibilidade comercial, um reagente de categoria A preferido é 1-(3-bromopropil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-dissilaciclopentano. Devido à reatividade dos polímeros ativos com frações nucleofílicas, tais como átomos de halogênio, a reação dos reagentes de categoria A com polímeros ativos pode ser realizada rapidamente (por exemplo, ~15-60 minutos) utilizando condições relativamente brandas (por exemplo, ~25-75 °C e pressões atmosféricas ou ligeiramente elevadas).

Um polímero ativo com um grupo funcional amino protegido também pode ser provido mediante reação do polímero ativo com um composto que inclui pelo menos uma porção -NR'-C(Z)-, por exemplo, um composto heterocíclico que inclui dentro de sua estrutura de anel uma ou mais unidades -NR'-C(Z)-, onde Z pode ser S ou O e R' é um grupo

alquil ou aril; esses materiais são aqui referidos como reagentes de categoria B. Não se acredita que o tamanho da estrutura de anel seja crucial, embora compostos com anéis de elementos 5- a 8- estejam tipicamente mais facilmente disponíveis. Nesses compostos, a ligação entre o átomo de nitrogênio substituído e o grupo carbonil tende a se abrir facilmente na presença de um carbânion, tal como um polímero ativo; isso proporciona um mecanismo conveniente para a introdução de um grupo funcional amino protegido em um polímero ativo. Exemplos específicos de reagentes de categoria B incluem lactamas N-substituídas, tais como N-metil- β -propiolactama, N-terc-butil- β -propiolactama, N-fenil- β -propiolactama, N-naftil- β -propiolactama, N-metil- ϵ -caprolactama, N-fenil- ϵ -caprolactama, N-vinil- ϵ -caprolactama, N-benzil- ϵ -caprolactama, N-naftil- ϵ -caprolactama, N-metil- ω -laurilolactama, N-fenil- ω -laurilolactama, N-terc-butil- ω -laurilolactama, N-vinil- ω -laurilolactama, N-benzil- ω -laurilolactama, N-metiloctalactama, e semelhantes; pirrolidinonas (freqüentemente referidas como pirrolidonas), tais como N-metil-2-pirrolidona, N-terc-butil-2-pirrolidona, N-fenil-2-pirrolidona, N-vinil-2-pirrolidona, N-benzil-2-pirrolidona, N-naftil-2-pirrolidona, N-metil-5-metil-2-pirrolidona, N-terc-butil-5-metil-2-pirrolidona, N-fenil-5-metil-2-pirrolidona, e semelhantes; imidazolidinonas, tais como, por exemplo, 1,3-dialquil-2-imidazolidinona; piperidonas, tais como N-metil-2-piperidona, N-terc-butil-2-piperidona, N-fenil-2-piperidona, N-metoxifenil-2-piperidona, N-vinil-2-piperidona, N-benzil-2-piperidona, N-naftil-2-piperidona, e semelhantes; e pirimidinonas, tais como, por exemplo, 1,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidro-2(1H)-pirimidinona. (Embora cada um dos exemplos anteriormente mencionados utilize O como Z,

os compostos correspondentes onde Z é S também podem ser mencionados como materiais exemplares).

5 A primeira funcionalização também pode ser efetuada mediante introdução ao cimento de polímero de um composto que inclui pelo menos uma fração $C=N$, tal como, por exemplo, oximas, iminas, azinas e hidrazonas. Alguns desses compostos, particularmente hidrazonas, permitem um controle estequiométrico mais exato do que os reagentes da categoria A ou B porque eles não incluem locais que podem
10 estar envolvidos em reações laterais.

Quando os anteriormente mencionados são adicionados a um cimento de polímero, eles reagem no local da porção aniônica do carbânion, tipicamente as extremidades da cadeia polimérica mais longa. Onde um
15 iniciador multifuncional é empregado durante a polimerização, a reação com os tipos de compostos anteriormente mencionados pode ocorrer em cada terminal do polímero.

Misturação de um tipo comumente empregado em
20 processos comerciais é suficiente para garantir reação quase completa entre o polímero ativo e o composto(s) que proporciona um grupo funcional amino protegido.

Devido ao fato de a reação subsequente com outro tipo de composto (de modo a prover um segundo tipo de
25 funcionalidade) ser prevista, uma quantidade menos do que estequiométrica do composto que proporciona um grupo funcional amino protegido é utilizada. Isso deixa certa quantidade de cadeias de polímero ativo disponíveis para funcionalização adicional, diferente. Uma quantidade menos
30 do que estequiométrica pode variar de algo inferior a 1,0 até algo superior a zero, ambos com base na quantidade de equivalentes de iniciação disponíveis (isto é, a quantidade de composto de funcionalização usada se baseia nos

equivalentes de iniciador adicionados ao reator, e que pode ou não refletir a quantidade de iniciador efetivamente associada com as cadeias de polímero). Como um exemplo do anteriormente mencionado, um mol de um iniciador de organolítio padrão teoricamente conduz a um mol de cadeias de polímero (carbânion) ativo, o que significa que um mol de locais disponíveis, localizados tipicamente em uma extremidade terminal de cada cadeia, está disponível para funcionalização e que menos do que um equivalente de um primeiro agente de funcionalização é adicionado ou provido. A quantidade do primeiro composto de funcionalização usada ou adicionada (com base nos equivalentes de iniciador) não é tipicamente superior a aproximadamente 0,75 equivalentes, mais comumente não mais do que aproximadamente 0,6 equivalentes, e mais comumente não mais do que aproximadamente 0,5 equivalentes. Uma faixa útil de quantidades do primeiro composto de funcionalização é de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,5 equivalentes; outra taxa é de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 0,4 equivalentes; e ainda outra faixa é de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,35 equivalentes. (Como muitos reagentes da categoria A e B incluem locais que podem estar envolvidos em reações secundárias, a adição de um número específico de equivalentes desses tipos de primeiros compostos de funcionalização não necessariamente resulta em um número idêntico de polímeros funcionalizados. Conseqüentemente, a adição de 0,32 equivalentes de um primeiro composto de funcionalização de categoria A poderia resultar, por exemplo, em 0,29-0,31 equivalentes de polímeros funcionalizados).

O uso de uma quantidade inferior à estequiométrica do primeiro composto de funcionalização deixa um número de locais ativos, isto é, cadeias de

polímero (carbânion) ativo disponível para reação com um segundo composto de funcionalização. Onde o primeiro composto provê funcionalização que pode interagir com uma carga particulada, tal com negro de fumo, o segundo composto de funcionalização tipicamente provê funcionalização que pode interagir com outra carga particulada, tal como sílica.

Com base nos números e faixas apresentadas acima com relação ao primeiro composto de funcionalização em relação aos equivalentes de iniciador, se pode deduzir a quantidade restante de cadeias de polímero ativo. Obviamente, em uma grande amplitude, essas faixas podem depender da proporção dos materiais de carga utilizados. Não obstante, os números e as faixas providos aqui são considerados como representativos.

Para garantir funcionalização completa, isto é, para garantir que todas as cadeias de polímero disponíveis estejam funcionalizadas, uma quantidade do segundo composto de funcionalização que é mais do que estequiométrica é tipicamente utilizada. Em outras palavras, a soma dos equivalentes dos primeiro e segundo compostos de funcionalização é tipicamente ligeiramente superior aos equivalentes de iniciador utilizados. (Novamente, a quantidade de composto de funcionalização usada se baseia nos equivalentes de iniciador adicionado ao reator, o que não reflete necessariamente a quantidade de iniciador efetivamente associado com as cadeias de polímero).

Conforme descrito acima com relação aos materiais reagentes A, certos tipos de primeiros compostos de funcionalização reagem com o contra-cátion do carbânion através de pelo menos uma funcionalidade nucleofílica, por exemplo, um átomo de halogênio. Cada vez que ocorrer esse tipo de reação, menos uma cadeia de polímero está

disponível para funcionalização ou reação adicional. Embora a Publicação de Patente dos Estados Unidos 2006/0135701 A1 ensine que múltipla funcionalização em uma cadeia de polímero é preferível, em certos aspectos da presente invenção, um número relativamente pequeno de cadeias de polímero pode incluir múltiplas funcionalidades. Por exemplo, a percentagem das cadeias com múltiplas funcionalidades pode ser de não mais do que aproximadamente 25%, menos do que 25%, não mais do que aproximadamente 20%, não mais do que aproximadamente 15%, não mais do que aproximadamente 10%, não mais do que aproximadamente 5%, não mais do que aproximadamente 2%, não mais do que aproximadamente 1%, e até mesmo de aproximadamente 0% (isto é, essencialmente livre de cadeias de polímero com múltiplas funcionalidades).

Segundos compostos de funcionalização úteis incluem aqueles conhecidos para prover interatividade com cargas de sílica. Essas incluem ortossilicatos de tetraalquila, por exemplo, ortossilicato de tetraetila (TEOS), e alquil alcoxissilanos da fórmula geral $R^1_p Si(OR^2)_{4-p}$, onde os grupos alcóxi podem ser idênticos ou diferentes; cada R^1 pode ser independentemente um grupo alifático C_1-C_{20} , cicloalifático C_5-C_{20} , ou aproximadamente um grupo aromático C_6-C_{20} ; cada R^2 pode ser independentemente C_1-C_6 ; e p é um número inteiro de 1 a 3. Em uma modalidade, pelo menos um grupo R^1 contém de 6 a 20 átomos de carbono e o restante dos grupos R^1 , se houver, contém de 1 a 3 átomos de carbono. Em uma modalidade, R^2 pode conter 1 a 4, preferivelmente 1 ou 2, átomos de carbono e preferivelmente é um grupo alquil. Pelo menos um grupo R^1 pode ser muito maior (em termos do número de átomos de carbono que ele inclui) do que qualquer grupo R^2 . Exemplos não-limitadores incluem octil trietoxissilano, octil trimetoxissilano, trimetil etoxissilano, ciclohexil

trietoxissilano, isobutil trietoxissilano, etil
 trimetoxissilano, ciclohexil tributoxissilano, dimetil
 dietoxissilano, metil trietoxissilano (MTES), propil
 trietoxissilano, hexil trietoxissilano, heptil
 5 trietoxissilano, nonil trietoxissilano, octadecil
 trietoxissilano, metiloctil dietoxissilano, dimetil
 dimetoxissilano, metil trimetoxissilano, propil
 trimetoxissilano, hexil trimetoxissilano, heptil
 trimetoxissilano, nonil trimetoxissilano, octadecil
 10 trimetoxissilano, metiloctil dimetoxissilano, e suas
 misturas.

Os alcoxissilanos funcionalizados também podem
 ser usados como segundos compostos de funcionalização.
 Exemplos incluem N-(3-trietoxissililpropil)4,5-
 15 dihidroimidazol, N-alil-aza-2,2-dimetoxissilaciclopentano,
 N-(n-butil)-aza-2,2-dimetoxissilaciclopentano, 2,2-dimeto-
 xi-1-tia-2-silaciclopentano, e anidrido 3-(trietoxissilil)
 propilsuccínico, todos os quais estão disponíveis a partir
 de fornecedores comerciais, tais como Gelest, Inc.
 20 (Morrisville, Pennsylvania).

Tais materiais podem resultar em ou proporcionar
 grupos funcionais de alcoxissilano, os quais conforme
 sabido proporcionam excelente interatividade com cargas de
 sílica.

25 Onde o primeiro polímero funcionalizado inclui
 pelo menos um grupo funcional incluindo pelo menos um átomo
 de nitrogênio e o segundo polímero funcionalizado inclui
 pelo menos um grupo funcional incluindo pelo menos uma
 fração de alcoxissilano, certas propriedades desejáveis
 30 foram encontradas que resultam das composições onde o
 primeiro tipo de grupo funcional (isto é, o grupo funcional
 incluído no primeiro polímero funcionalizado) constitui de
 aproximadamente 25 a aproximadamente 50% da soma dos

primeiro e segundo tipos de grupos funcionais. Outras faixas para a percentagem do primeiro grupo funcional, para soma dos primeiro e segundo grupos funcionais, incluem aproximadamente de 25 a aproximadamente 40%, de aproximadamente 25 a aproximadamente 35%, de aproximadamente 25 a aproximadamente 30%, de aproximadamente 30 a aproximadamente 50%, de aproximadamente 30 a aproximadamente 45%, de aproximadamente 30 a aproximadamente 40%, de aproximadamente 30 a aproximadamente 35%, de aproximadamente 35 a aproximadamente 45%, de aproximadamente 35 a aproximadamente 40%, de aproximadamente 40 a aproximadamente 50%, e de aproximadamente 40 a aproximadamente 45%.

Se desejado, a combinação de polímeros funcionalizados pode ser adicionalmente reagida ou processada, por exemplo, através de hidrólise. Por exemplo, um grupo funcional amino protegido pode ser desprotegido através da hidrólise, tipicamente efetuada através da introdução de um ácido. Com relação aos reagentes da categoria A, um ácido protônico inorgânico forte pode ser entregue, por exemplo, em um solvente orgânico polar. O uso de um ácido protônico relativamente forte garante tipicamente desproteção extensiva; em outras palavras, o átomo de nitrogênio previamente di-substituído a partir do reagente de categoria A (comumente localizado no terminal do polímero) produz um cátion ácido, isto é, um grupo -NH_3^+ , e o carbânion se torna um polímero que inclui um cátion ácido de uma funcionalidade de amina primária. Com relação aos reagentes da categoria B, a hidrólise ácida produz um cátion ácido, isto é, um grupo -NRH_2^+ , e o carbânion se torna um polímero que inclui um cátion ácido de uma funcionalidade de amina secundária.

Tal hidrólise também pode converter os grupos alcóxi (ligados ao átomo Si de alcoxissilano) em grupos hidroxila, os quais então podem condensar para produzir reticulações Si-O-Si entre os grupos funcionais.

5 Um sal de amina (isto é, um cátion acídico de uma funcionalidade de amina primária ou secundária) pode exibir menos interatividade com carga particulada do que a amina primária ou secundária (livre) correspondente. Conseqüentemente, neutralização (isto é, desprotonação) 10 pode ser desejável. Contudo, conforme discutido em mais detalhe abaixo, a composição de polímero pode ser submetida a processamento adicional antes da neutralização. Esse processamento adicional opcionalmente pode começar com o esfriamento e/ou dessolventização.

15 O esfriamento é tipicamente conduzido mediante agitação dos polímeros funcionalizados e um componente contendo hidrogênio ativo (por exemplo, um álcool) por até aproximadamente 120 minutos em temperaturas a partir de aproximadamente 30 °C a 150 °C. O solvente pode ser 20 removido mediante técnicas convencionais, tais como secagem em tambor, secagem em extrusora, secagem a vácuo ou semelhante, o que pode ser combinado com coagulação com água, álcool ou vapor, dessolvatação térmica, etc.; se a coagulação for realizada, secagem em forno pode ser 25 desejada. A secagem em tambor pode ajudar a proteger o cátion acídico da funcionalidade de amina e, se coagulação for utilizada, manter as condições neutras e muito ligeiramente acídicas pode ser preferível.

30 Após dessolventização, os polímeros resultantes são freqüentemente armazenados na forma de blocos ou lajes. Permitir que a funcionalidade de amino de alguns dos polímeros permaneça na forma de cátion acídico anteriormente mencionado, a funcionalidade de amino é

protegida contra acoplamento indesejável, isto é, dimerização, causada pela oxidação. Em outras palavras, a forma de sal ácido é menos suscetível à oxidação (do átomo de nitrogênio) e o acoplamento resultante que

5 freqüentemente vem a seguir.

Os polímeros funcionalizados podem ser utilizados em um composto de estoque de banda de rodagem, ou podem ser misturados com qualquer borracha de estoque de banda de rodagem convencionalmente empregada; incluindo borracha

10 natural e/ou borrachas sintéticas, não-funcionalizadas, tais como, por exemplo, uma ou mais de poli(isopreno), SBR, poli(butadieno), borracha de butila, neoprene, EPR, EPDM, NBR, borrachas de silicone, fluoroelastômeros, borracha acrílica/etileno, EVA, borrachas de epicloroidrina,

15 borrachas de polietileno clorado, borrachas de polietileno clorossulfonado, borracha de nitrila hidrogenada, borracha de tetrafluoroetileno/propileno e semelhante. Quando os polímeros funcionalizados são misturados com borrachas convencionais, as quantidades podem variar de

20 aproximadamente 5% a aproximadamente 99% em peso da borracha total, com as borrachas convencionais compondo o equilíbrio da borracha total. A quantidade mínima depende de uma extensão significativa no grau de redução de histerese desejada.

25 Sílica amorfa (SiO_2) pode ser utilizada como uma carga. As sílicas são geralmente classificadas como sílicas hidratadas, processadas a úmido porque elas são produzidas por uma reação química em água, a partir da qual elas são precipitadas como partículas esféricas, ultrafinas. Essas

30 partículas primárias se associam intensamente com os agregados, os quais por sua vez combinam menos intensamente nos aglomerados. "Sílica altamente dispersível" é uma sílica tendo uma capacidade muito substancial de

desaglomerar e dispersar em uma matriz elastomérica, uma propriedade que pode ser observada por microscopia de seção fina.

A área de superfície fornece uma medida confiável do caráter de reforço das diferentes sílicas; o método Brunauer, Emmet and Teller ("BET") (descrito em *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, p. 309 et seq.) é um método reconhecido para determinar a área de superfície. A área de superfície BET das sílicas é geralmente inferior a 450 m²/g, e faixas úteis de área de superfície incluem de aproximadamente 32 a aproximadamente 400 m²/g, aproximadamente 100 a aproximadamente 250 m²/g e aproximadamente 150 a aproximadamente 220 m²/g.

O pH da carga de sílica é geralmente de aproximadamente 5 a aproximadamente 7 ou ligeiramente superior, preferivelmente de aproximadamente 5,5 a aproximadamente 6,8.

Algumas sílicas comercialmente disponíveis que podem ser usadas incluem Hi-Sil™ 215, Hi-Sil™ 233 e Hi-Sil™ 190 (PPG Industries, Inc.; Pittsburgh, Pennsylvania). Outros fornecedores de sílica comercialmente disponível incluem Grace Davison (Baltimore, Maryland), Degussa Corp. (Parsippany, New Jersey), Rhodia Silica Systems (Cranbury, New Jersey), e J. M. Huber Corp. (Edison, New Jersey).

A sílica pode ser empregada em uma quantidade de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 partes em peso (pbw) por 100 partes de polímero (phr), preferivelmente em uma quantidade a partir de aproximadamente 5 a aproximadamente 80 phr. A faixa superior útil é limitada pela elevada viscosidade transmitida pelas cargas desse tipo.

Outras cargas úteis incluem todas as formas de negro de fumo incluindo, mas não limitado a negro de forno,

negros de canal e negros de lâmpada. Exemplos específicos de negros de fumo incluem negros de forno de super abrasão, negros de forno de elevada abrasão, negros de forno de extrusão rápida, negros de forno finos, negros de forno de abrasão super intermediária, negros de forno de semi-reforço, negros de canal de processamento médio, negros de canal de processamento duro, negros de canal de condução, e negros de acetileno; misturas de dois ou mais dos mesmos podem ser usadas. Os negros de fumo com uma área de superfície (EMSA) de pelo menos 20 m²/g, preferivelmente de pelo menos aproximadamente 35 m²/g, são preferidos; valores de área de superfície podem ser determinados por ASTM D-1765 utilizando a técnica de cetiltrimetil-brometo de amônio (CTAB). Os negros de fumo podem estar na forma peletizada ou uma massa floculenta não-peletizada, embora o negro de fumo não-peletizado possa ser preferido para uso em certos misturadores.

A quantidade de negro de fumo pode ser de até aproximadamente 50 phr, com aproximadamente 5 a aproximadamente 40 phr sendo típico. Quando o negro de fumo é usado com sílica, a quantidade de sílica pode ser diminuída para tão baixa quanto aproximadamente 1 phr; à medida que a quantidade de sílica diminui, quantidades menores dos meios auxiliares de processamento, acrescidas de silano se houver, podem ser empregadas.

Os compostos elastoméricos são tipicamente preenchidos até uma fração de volume, a qual é o volume total de carga(s) adicionada(s), dividido pelo volume total de estoque elastomérico, de aproximadamente 25%; conseqüentemente, quantidades típicas (combinadas) de cargas de reforço, isto é, sílica e negro de fumo, são de aproximadamente 30 a 100 phr.

A adição de um agente de acoplamento, tal como

silano é comum de modo a garantir boa misturação, e interação com o(s) elastômero(s). Geralmente, a quantidade de silano que é adicionada varia de aproximadamente 4 a 20%, com base no peso da carga de sílica presente no composto elastomérico.

Agentes de acoplamento podem ter uma fórmula geral de Q-T-X, em que Q representa um grupo funcional capaz de se ligar fisicamente e/ou quimicamente com um grupo na superfície da carga de sílica (por exemplo, grupos silanol de superfície); T representa uma ligação de grupo hidrocarboneto; e X representa um grupo funcional capaz de ligação com o elastômero (por exemplo, por intermédio de uma ligação contendo enxofre). Tais agentes de acoplamento incluem organossilanos, especificamente alcoxissilanos polissulfurizados (vide, por exemplo, as Patentes dos Estados Unidos 3.873.489, 3.978.103, 3.997.581, 4.002.594, 5.580.919, 5.583.245, 5.663.396, 5.684.171, 5.684.172, 5.696.197, etc.) ou poliorganossiloxanos portando as funcionalidades X e Q mencionadas acima. Um agente de acoplamento exemplar é bis[3-(trietoxissilil)propil]tetra sulfeto.

A adição de um meio auxiliar de processamento pode ser usada para reduzir a quantidade de silano empregado. Vide, por exemplo, a Patente dos Estados Unidos 6.525.118 para uma descrição de ésteres de ácido graxo de açúcares usados como meios auxiliares de processamento. Cargas adicionais úteis como meios auxiliares de processamento incluem, mas não são limitadas a, cargas minerais, tais como argila (silicato de alumínio hidratado), talco (silicato de magnésio hidratado) e mica, assim como cargas não-minerais, tais como uréia e sulfato de sódio. As micas preferidas contêm principalmente alumina, sílica e potassa, embora outras variantes também

sejam úteis. As cargas adicionais podem ser utilizadas em uma quantidade de até aproximadamente 40 phr, preferivelmente de até aproximadamente 20 phr.

5 Outros aditivos de borracha convencionais também podem ser adicionados. Esses incluem, por exemplo, óleos de processamento, plastificantes, antidegradantes, tais como antioxidantes e antiozonantes, agentes de cura e semelhante.

10 Todos os ingredientes podem ser misturados com equipamento padrão, tal como, por exemplo, misturadores Banbury ou Brabender. Tipicamente, a mistura ocorre em dois ou mais estágios. Durante o primeiro estágio (isto é, que não se pretende que imediatamente preceda vulcanização, freqüentemente referido como o estágio de lote mestre), a
15 mistura começa tipicamente em temperaturas de ~120 a ~130 °C e aumenta até que uma assim chamada temperatura de descarga, tipicamente ~165 °C, é atingida; uma porção significativa da mistura nesse estágio ocorre em temperaturas entre aproximadamente 140 e 160 °C,
20 freqüentemente entre aproximadamente 145 e 155 °C. Onde uma formulação inclui sílica, um estágio separado de remoagem é freqüentemente empregado para adição separada do(s) componente(s) de silano. Esse estágio é freqüentemente realizado em temperaturas similares a, embora
25 freqüentemente ligeiramente inferiores às empregadas no estágio de lote mestre, isto é, subindo bruscamente de ~90 °C até uma temperatura de descarga de ~150 °C.

30 Vantajosamente, alguns dos aditivos anteriormente mencionados, incluindo particularmente (mas não necessariamente limitado a) certos agentes de cura e antidegradantes, são de natureza básica devido, por exemplo, à presença de funcionalidades que incluem frações contendo NH- (por exemplo, aminas e amidas). Por exemplo,

conforme descrito em mais detalhe em conjunto com as Tabelas 1a e 1b abaixo, antioxidantes típicos incluem aminas, tais como, por exemplo, N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenildiamina, e aceleradores típicos (isto é, agentes de cura) incluem amidas, tais como, por exemplo, benzotiazil-2-ciclohexilsulfenamida, di(feniltio)acetamida, etc., e amidinas, tais como, por exemplo, N,N'-difenilguanidina.

Após serem misturados com o(s) polímero(s) funcionalizado(s), esses tipos de aditivos básicos contatam quaisquer sais de amina que estejam presentes e, na realidade, neutralizam o cátion de amino ácido, desse modo criando funcionalidade de amina livre. Essa neutralização tipicamente não requer esforço adicional ou etapas de processamento, isto é, ela pode ocorrer naturalmente durante mistura e armazenamento do estoque de borracha resultante, independente da forma (por exemplo, placa, bandeirola, etc.).

Se desejado, pode-se incluir nos componentes misturados uma base inorgânica forte, um sistema de base misturada, tal como piridina/NaOH, ou uma base orgânica muito forte, tal como um hidróxido de tetraalquilamônio (por exemplo, $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$). Contudo, o uso de tais bases adicionais não é necessário na maioria das circunstâncias.

A neutralização resulta em polímeros com grupos funcionais de amino primário ou secundário, otimamente localizados em um terminal de um polímero. Foi encontrado que ambos proporcionam interatividade significativa com cargas particuladas, embora o efeito dos grupos funcionais de amino primário pareça ser particularmente elevado.

Compostos de borracha reforçados convencionalmente são curados com aproximadamente 0,2 a aproximadamente 5 phr de um ou mais agentes de vulcanização

conhecidos, tais como, por exemplo, sistemas de cura à base de peróxido ou enxofre. Para uma revelação geral de agentes de vulcanização adequados, o leitor interessado é guiado para uma visão geral, tal como aquela provida em Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chem. Tech.*, 3d ed., (Wiley Interscience, New York, 1982), volume 20, págs. 365-468. Agentes de vulcanização, aceleradores, etc., são adicionados em um estágio de mistura final. Para reduzir as chances de vulcanização prematura e/ou início prematuro de vulcanização, essa etapa de mistura frequentemente é feita em temperaturas inferiores, por exemplo, iniciando em ~60 a ~65 °C e não subindo acima de ~105 a ~110 °C.

A presença de funcionalidade de amina protegida com cátion ácido também pode afetar a mistura de uma maneira positiva. Em pelo menos algumas circunstâncias, a presença de polímeros com funcionalidade de amina protegida com cátion ácido comprovou diminuir a temperatura de descarga durante mistura inicial (isto é, estágio de lote mestre) e, a partir da neutralização parcial ou total do cátion ácido de modo a prover polímero com uma funcionalidade de amina livre, elevação da temperatura de descarga durante mistura final. Ambos os efeitos são tipicamente desejáveis.

Misturas completamente compostas são tipicamente processadas (por exemplo, usinadas) em folhas antes de serem formadas em qualquer uma de uma variedade de componentes e, então, vulcanizadas, o que tipicamente ocorre em ~5 a ~15 °C superior às temperaturas mais altas empregadas durante os estágios de mistura, mais comumente de aproximadamente 170 °C.

Os exemplos ilustrativos, não limitadores a seguir proporcionam ao leitor condições e materiais detalhados que podem ser úteis na prática da presente

invenção.

EXEMPLOS

Nos exemplos a seguir, recipientes de vidro seco previamente vedados com revestimentos de septo extraído e tampas superiores perfuradas sob uma purgação de N₂ positivo foram usados para todas as preparações. Butadieno em hexano, estireno (33% em peso) em hexano, hexano, n-butillítio, 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano (solução 1.6 M em hexano, armazenada sobre CaH₂) e hidroxitolueno butilado (BHT) em hexano foram usados.

Os seguintes reagentes e materiais de partida comercialmente disponíveis, todos os quais foram adquiridos através da Sigma-Aldrich Co. (St. Louis, Missouri), foram usados sem purificação adicional a menos que de outro modo assinalado: 1-(3-bromopropil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-dissilaciclopentano (97% de pureza), MTES (99% de pureza) e TEOS (99%+ pureza).

Dados de testes nos Exemplos foram realizados em composições carregadas feitas de acordo com as formulações mostradas nas Tabelas 1a e 1b. Nessas tabelas, N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenildiamina atua como um antioxidante, enquanto benzotiazil-2-ciclohexilsulfenamida, N,N'-difenil guanidina e di(feniltio)acetamida agem como aceleradores. Cada um desses materiais é uma amina e, conforme descrito acima, pode atuar para neutralizar o cátion acídico da funcionalidade de amina.

Tabela 1a: Formulação de composto, apenas negro de fumo

<u>Lote mestre</u>	<u>Quantidade (phr)</u>
polímero	100
negro de fumo (tipo N343)	55
cera	1
N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenildiamina	0,95

ZnO	2,5
ácido esteárico	2
óleo de processamento aromático	10
<u>Final</u>	
enxofre	1,3
benzotiazil-2-ciclohexilsulfenamida	1,7
N,N'-difenil guanidina	0,2
TOTAL	174,65

Tabela 1b: Formulação de composto, negro de fumo e sílica

<u>Lote mestre</u>	<u>Quantidade (phr)</u>
polímero	100
sílica	30
negro de fumo (tipo N343)	35
N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenildiamina	0,95
ácido esteárico	1,5
óleo de processamento aromático	10
<u>Remoagem</u>	
60% de dissulfeto silano no carreador	4,57
<u>Final</u>	
ZnO	2,5
enxofre	1,7
benzotiazil-2-ciclohexilsulfenamida	1,5
di(feniltio)acetamida	0,25
N,N'-difenil guanidina	0,2
TOTAL	188,47

Dados correspondendo a "50 °C Dynastat tan δ " foram adquiridos a partir de testes conduzidos em um espectrômetro mecânico Dynastat™ (Dynastatics Instruments Copr.; Albany, New York) utilizando as seguintes condições:

1 Hz, 2 kg de massa estática e 1,25 kg de carga dinâmica, uma amostra de borracha cilíndrica vulcanizada (9,5 mm de diâmetro x 16 mm de altura), e 50 °C.

Dados correspondendo a "Borracha Ligada" foram determinados utilizando o procedimento descrito por J.J.

Brennan e outros, *Rubber Chem. and Tech.*, **40**, 817 (1967).

Exemplos 1-6

Exemplos 1-4

5 A um reator purgado com N₂ equipado com um agitador foram adicionados 1,78 kg de hexano, 0,38 kg de estireno e 2,32 kg de butadieno (21,9% em peso de hexano). O reator foi carregado com 3,67 mL de n-butillítio (1,54 M em hexano), seguido por 1,05 mL de solução de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano. A camisa do reator foi aquecida a 10 50 °C e, após ~30 minutos, a temperatura da batelada atingiu o pico em ~56 °C. Após 15 minutos adicionais, o cimento de polímero foi transferido a partir do reator para recipientes de vidro seco.

15 Duas porções foram reagidas com, respectivamente, 1-(3-bromopropil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-dissilaciclopentano (amostra 2) e TEOS (amostra 3) em um banho a 50 °C por 30 minutos. Esses e um polímero não-funcionalizado (amostra 1) foram coagulados em isopropanol contendo BHT e secos em tambor.

20 Uma porção da amostra 2 foi hidrolisada com HCl a 1% em solução de THF (~1 hora em temperatura ambiente), seguido pela neutralização com uma solução aquosa de NaOH a 10% durante poucos minutos em temperatura ambiente, para prover um polímero terminado em grupo funcional amino 25 primário não-protetido (identificado como amostra 4 abaixo). Isso foi coagulado e seco em tambor conforme acima.

Exemplos 5-6

30 O procedimento de polimerização anteriormente mencionado foi repetido exceto que 3,47 mL de solução de n-butillítio foram utilizados, e a temperatura de batelada atingiu o pico em ~58 °C que foi atingida após ~24 minutos.

Após 15 minutos adicionais, 0,63 mL de 1-(3-bromopropil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-dissilaciclopentano 3,89 M em THF foram adicionados ao reator; isso resultou em uma proporção de ~1:2 do primeiro composto de funcionalização/iniciador. Após ~5 minutos, 1,1 mL de 4,55 M de TEOS em hexano foram adicionados; isso proporcionou uma proporção de ~1:1 do segundo composto de funcionalização/iniciador (isto é, um excesso de compostos de funcionalização total). Essa mistura foi agitada a ~50 °C por 30 minutos adicionais.

Uma porção dessa composição de polímero multifuncional foi hidrolisada e neutralizada conforme acima; isso se transformou na amostra 6, enquanto que a porção não-hidrolisada se tornou a amostra 5. Essas amostras foram coaguladas e secas em tambor conforme acima.

Preparação do Composto

Utilizando as formulações mostradas nas Tabelas 1a e 1b, compostos elastoméricos vulcanizáveis contendo cargas de reforço foram preparados a partir das amostras 1-6. Os resultados dos testes físicos nesses compostos são mostrados abaixo na Tabela 2. Para aquelas fileiras que incluem dois pontos de dados, a superior é para uma formulação a partir da Tabela 1a e a inferior é para uma formulação a partir da Tabela 1b.

Tabela 2: Dados de testes a partir dos Exemplos 1-6

	1	2	3	4	5	6
M _n (kg/mol)	106	116	147	78	180	204
M _w /M _n	1,06	1,28	2,24	1,80	1,62	1,90
% de acoplamento	0	38,7	45,7	83,8	62,2	68,7
T _B (°C)	-36,5	-36,6	-35,0	-36,9	-38,0	-37,9
Borracha ligada (%)	12,0 15,5	38,3 32,1	31,2 62,0	35,5 34,6	37,3 50,1	40,8 51,1
171 °C MDR t ₅₀ (min)	2,9 7,5	2,9 5,2	2,9 6,1	2,7 5,7	2,8 5,5	2,4 4,4
171 °C MH-ML (kg-cm)	17,4	16,9	17,2	17,3	17,0	17,2

ML ₁₊₄ a 130 °C	23,0	23,8	20,4	25,0	22,1	21,3
	26,2	60,0	44,4	60,0	70,7	71,9
	62,5	-	93,0	117,0	115,3	99,9
300% de módulo a 23 °C (MPa)	10,6	13,3	11,7	13,2	12,5	14,0
	9,1	10,5	15,0	11,7	12,6	14,2
Resistência à tração a 23 °C (MPa)	17,9	19,1	20,1	18,9	19,9	18,1
	13,4	15,8	18,6	14,2	18,4	18,9
Varredura de temperatura 0 °C tan δ	0,212	0,236	0,209	0,237	0,229	0,232
	0,184	0,188	0,245	0,192	0,202	0,220
Varredura de temperatura 50 °C tan δ	0,273	0,195	0,236	0,197	0,212	0,179
	0,221	0,195	0,189	0,194	0,199	0,194
RDA 0.25-14% ΔG' (MPa)	4,496	0,923	3,349	0,981	2,059	2,317
	9,638	5,493	3,197	6,449	3,919	2,771
50 °C RDA varredura de tensão (5% de tensão) tan δ	0,2514	0,1280	0,2148	0,1162	0,1619	0,1684
	0,2235	0,1695	0,1778	0,1666	0,1533	0,1414
50 °C Dynastat tan δ	0,2421	0,2206	0,2023	0,1237	0,1620	0,1618
	0,2087	0,1735	0,1627	0,1727	0,1663	0,1565

Os dados de varredura de tensão a 50 °C da Tabela 2 mostram que os compostos de interpolímeros de estireno/butadieno com múltiplos grupos funcionais (Exemplos 5 e 6) proporcionam redução ligeiramente menor em tan δ em uma formulação apenas de negro de fumo do que os interpolímeros correspondentes com apenas um grupo amino protegido ou grupo funcional de amina primária (Exemplos 2 e 4, respectivamente). Contudo, os compostos multifuncionais exibem redução de tan δ acentuadamente aperfeiçoada em um sistema de carga mista.

Similarmente, comparando os mesmos dados para os Exemplos 5 e 3, aperfeiçoamento significativo em redução de tan δ em uma formulação apenas de negro de fumo e aperfeiçoamento moderado em uma formulação de carga mista podem ser obtidos. O mencionado por último é especialmente surpreendente devido ao fato de que um número menor de cadeias pareceria incluir funcionalidade de alcoxissilano.

tan δ superior em valores de 0 °C correspondem geralmente a melhor desempenho de tração a úmido. Os dados da Tabela 2 indicam que os Exemplos 5 e 6 têm desempenho ao menos comparável àqueles não envolvendo uma combinação de

grupos funcionais (Exemplos 2-4).

Exemplos 7-12

O procedimento de polimerização descrito com relação aos Exemplos 1-6 foi, em uma parte substancial, repetido. Um polímero de controle não-funcionalizado foi processado conforme descrito com relação aos exemplos 1-6 (amostra 7).

Como uma comparação, uma porção do cimento de polímero foi reagida com um excesso de MTES (amostra 8) antes de ser coagulada em isopropanol e seca em tambor.

Porções do polímero foram reagidas com 1-(3-bromopropil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-dissilaciclopentano. Uma delas foi reagida com ~0,5 equivalentes (com base na quantidade do iniciador n-BuLi utilizado), outra com ~0,3 equivalentes, e uma terceira com ~0,7 equivalentes. Essas são designadas amostras funcionalizadas A, B e C abaixo.

Amostra funcionalizada A foi reagida adicionalmente com um equivalente (com base na quantidade de iniciador n-BuLi) de MTES. Uma porção dessa (amostra 11) foi coagulada em isopropanol e seca em tambor. Outra porção dessa composição de polímero multifuncional foi hidrolisada e neutralizada conforme acima antes de ser coagulada e seca em tambor (amostra 12).

Amostra funcionalizada B foi reagida adicionalmente com um equivalente de MTES (amostra 10) antes de ser coagulada em isopropanol e seca em tambor.

Amostra funcionalizada C foi reagida adicionalmente com um equivalente de MTES (amostra 9) antes de ser coagulada em isopropanol e seca em tambor.

Utilizando as formulações mostradas nas Tabelas 1a e 1b acima, compostos elastoméricos vulcanizáveis, contendo cargas de reforço, foram preparados a partir das

amostras 7-12. Resultados de testes físicos nesses compostos são mostrados abaixo na Tabela 3.

Tabela 3: Dados de testes a partir dos Exemplos 7-12

	7	8	9	10	11	12
M_n (kg/mol)	100	109	117	124	122	126
M_w/M_n	1,06	1,11	1,15	1,15	1,16	1,27
% de acoplamento	1,8	15,9	28,6	27,1	37,1	55,1
Tg (°C)	-38,1	-38,5	-38,8	-38,2	-36,4	-36,5
Borracha ligada (%)	8,1 16,5	13,9 60,0	24,5 73,6	21,6 66,3	18,3 64,5	21,5 60,7
171 °C MDR t_{50} (min)	2,6 7,9	2,6 5,6	2,8 5,7	2,7 5,1	2,6 5,4	2,0 4,9
171 °C MH-ML (kg-cm)	17,7 21,9	18,3 18,5	18,0 17,7	18,4 18,5	17,9 17,6	16,2 19,3
ML ₁₊₄ a 130 °C	23,6 58,9	30,8 89,6	39,2 85,2	42,5 99,9	38,9 91,6	56,3 96,3
300% de módulo a 23 °C (MPa)	10,9 8,7	11,5 14,7	13,2 15,9	13,0 14,6	12,7 14,7	11,6 14,5
Resistência à tração a 23 °C (MPa)	16,0 12,8	17,1 18,3	18,7 15,5	16,9 19,0	18,9 16,2	18,5 17,7
Varredura de temperatura 0 °C tan δ	0,191 0,160	0,203 0,187	0,213 0,228	0,209 0,203	0,219 0,216	0,213 0,212
Varredura de temperatura 50 °C tan δ	0,261 0,231	0,253 0,187	0,235 0,162	0,236 0,177	0,252 0,180	0,239 0,179
RDA 0,25-14% $\Delta G'$ (MPa)	5,009 9,283	4,333 2,113	1,938 2,149	2,067 1,948	3,052 2,188	2,203 2,758
50 °C RDA varredura de tensão (5% de tensão) tan δ	0,2543 0,2314	0,2209 0,1609	0,1694 0,1525	0,1731 0,1413	0,2078 0,1572	0,1875 0,1543
50 °C Dynastat tan δ	0,2390 0,2062	0,2144 0,1565	0,1647 0,1518	0,1611 0,1437	0,1941 0,1502	0,1779 0,1559

Os dados de varredura de tensão a 50 °C da Tabela 3 mostram que os compostos de interpolímeros de estireno/butadieno com múltiplos grupos funcionais (Exemplos 9-12) proporcionam reduções em tan δ não somente em negro de fumo apenas, como também em formulações de carga mista (sílica/negro de fumo) do que interpolímeros correspondentes com nenhuma funcionalização ou funcionalização apenas de MTES (Exemplos 7 e 8, respectivamente).

Esses mesmos dados mostram que o Exemplo 10

(~0,3:1 da primeira funcionalização e ~0,7:1 da segunda funcionalização) exibiram a redução máxima em $\tan \delta$ em uma formulação de carga mista.

5 Com relação à $\tan \delta$ em valores a 0 °C, os dados da Tabela 3 indicam que os Exemplos 9-12 foram comparáveis ao Exemplo 8.

Exemplos 13-17

10 O procedimento de polimerização descrito com relação aos Exemplos 1-6 foi, em parte substancial, repetido. Contudo, um iniciador bifuncional feito mediante reação de sec-butil lítio com 1,3-diisopropenilbenzeno foi usado de modo que a maior parte dos polímeros ativos (carbânions) formados tinha dois locais ativos em vez de um.

15 Um polímero de controle não-funcionalizado (amostra 13) foi processado conforme descrito acima com relação à amostra 1.

20 Uma quantidade do cimento ativo foi reagida seqüencialmente com 1-(3-bromopropil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-dissilaciclopentano e TEOS conforme descrito com relação às amostras 5-6 acima. Uma porção desse polímero seqüencialmente funcionalizado foi hidrolisada conforme descrito com relação à amostra 6 acima. Essas se tornaram amostras 14 e 15, respectivamente.

25 Outra porção do cimento ativo foi reagida com 1-(3-bromopropil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-dissilaciclopentano conforme descrito com relação à amostra 2 acima. Uma porção desse polímero funcionalizado foi hidrolisada conforme descrito com relação à amostra 4 acima. Essas se
30 tornaram amostras 16 e 17, respectivamente.

Todas as amostras foram coaguladas e secas em tambor como nos exemplos anteriores.

Utilizando as formulações mostradas nas Tabelas 1a e 1b acima, compostos elastoméricos vulcanizáveis contendo cargas de reforço foram preparados a partir das amostras 13-17. Resultados de testes físicos nesses compostos são mostrados abaixo na Tabela 4. (Exemplo 14 poderia não ser processado em um sistema de carga mista, de modo que ele não inclui um segundo conjunto de dados na tabela a seguir.)

Tabela 4: Dados de teste a partir dos Exemplos 13-17

	13	14	15	16	17
Mn (kg/mol)	118	113	89	152	154
Mw/Mn	1,05	1,94	2,18	1,43	1,45
% acoplamento	0,0	53,8	56,4	57,4	58,9
T _g (°C)	-38,1	-36,2	-36,7	-36,7	-36,9
Borracha ligada (%)	13,7 19,1	66,8 n/a	53,6 67,8	67,6 52,4	62,1 51,4
171 °C MDR t ₅₀ (min)	3,0 7,1	2,6 n/a	1,8 3,4	2,4 3,9	2,3 3,5
171 °C MH-ML (kg-cm)	17,7 22,9	16,4 n/a	15,4 21,5	14,8 20,8	15,5 24,3
ML ₁₊₄ a 130 °C	31,1 71,7	(A) n/a	109,9 (A)	(A) (A)	(A) (A)
300% de módulo a 23 °C (MPa)	10,9 9,4	15,2 n/a	14,5 17,0	15,9 13,6	16,2 13,9
Resistência à tração a 23 °C (MPa)	18,1 14,8	17,7 n/a	20,4 19,2	19,3 16,4	18,8 19,0
Varredura de temperatura 0 °C tan δ	0,187 0,192	0,260 n/a	0,242 0,250	0,254 0,223	0,247 0,217
Varredura de temperatura 50 °C tan δ	0,247 0,226	0,127 n/a	0,139 0,147	0,119 0,158	0,126 0,158
RDA 0,25-14% ΔG' (MPa)	4,079 8,458	1,823 n/a	1,383 4,144	0,993 2,980	1,174 3,719
50 °C RDA varredura de tensão (5% de tensão) tan δ	0,2377 0,2232	0,1345 n/a	0,1302 0,1457	0,1062 0,1325	0,1129 0,1344
50 °C Dynastat tan δ	0,2395 0,2119	0,1298 n/a	0,1256 0,1420	0,1077 0,1332	0,1092 0,1352

(A) Muito elevada para ser medida pelo equipamento utilizado

10

Os dados a partir da Tabela 4 mostram que o uso de iniciadores multifuncionais pode resultar em polímeros que têm múltiplas funcionalidades na mesma cadeia, mas que esses polímeros podem apresentar alguns desafios de

processamento quando incorporados nas composições carregadas. Não obstante, tais polímeros funcionalizados podem resultar em reduções significativas em $\tan \delta$ não somente nas formulações apenas de negro de fumo, como também nas formulações de sílica/negro de fumo mistas em relação aos interpolímeros correspondentes sem funcionalização.

5

REIVINDICAÇÕES

1. Método para fazer uma composição carregada compreendendo:

5 a) prover uma composição compreendendo cadeias de polímero carbaniônico;

b) permitir que uma porção das referidas cadeias reaja com um primeiro composto, de modo a prover um primeiro polímero funcionalizado; e

10 c) introduzir um segundo composto na referida composição e permitir que outra porção das referidas cadeias reaja com o referido segundo composto, de modo a prover um segundo polímero funcionalizado na presença do referido primeiro polímero funcionalizado,

15 em que o referido primeiro polímero funcionalizado interage preferencialmente com um tipo de carga particulada e o referido segundo polímero funcionalizado interage preferencialmente com outro tipo de carga particulada **caracterizado** pelo fato de que o referido primeiro composto fornece funcionalização amino e o
20 referido segundo composto fornece funcionalização (alcóxi) silano.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o referido primeiro composto compreende um grupo amino protegido e o referido primeiro
25 polímero funcionalizado compreende pelo menos um grupo funcional que compreende pelo menos um átomo de nitrogênio, o referido pelo menos um grupo funcional sendo derivado do referido grupo amino protegido.

3. Método, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelo fato de que o referido primeiro composto
30 compreende ainda funcionalidade nucleofílica ou pelo menos uma fração $-NR'-C(Z)-$, em que Z é S ou O e R' é um grupo alquil ou aril.

4. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o referido primeiro composto compreende pelo menos uma fração C=N.

5. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado** pelo fato de que o referido segundo composto é um ortossilicato de tetraalquila ou um alquil alcoxissilano e o referido segundo polímero funcionalizado compreende pelo menos um grupo funcional que compreende uma fração de alcoxissilano, o referido pelo menos um grupo funcional sendo derivado do referido ortossilicato de tetraalquila ou alquil alcoxissilano.

6. Método, de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado** pelo fato de que o referido pelo menos um grupo funcional que compreende pelo menos um átomo de nitrogênio compreende de aproximadamente 25 a aproximadamente 35% da soma dos grupos funcionais que compreendem pelo menos um átomo de nitrogênio e dos grupos funcionais que compreendem uma fração de alcoxissilano.

7. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizado** pelo fato de que a referida composição compreende adicionalmente um solvente.

8. Método, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado** pelo fato de que compreende adicionalmente remover substancialmente todo o referido solvente da composição e misturar a referida composição com materiais que compreendem pelo menos dois tipos de cargas particuladas e pelo menos um acelerador de vulcanização e antioxidante.

9. Método, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado** pelo fato de que compreende adicionalmente adicionar um agente de vulcanização.

10. Método, de acordo com a reivindicação 9,

caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente uma etapa de vulcanização para fornecer um vulcanizado.

11. Método, de acordo com a reivindicação 8,
caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente
5 adicionar pelo menos dois tipos de carga particulada à referida composição.