



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

(21) BR 102020004308-0 A2



(22) Data do Depósito: 03/03/2020

(43) Data da Publicação Nacional: 06/10/2020

(54) Título: BORRACHA REFORÇADA CONTENDO ÓLEO DE TRIGLICERÍDEO SILILADO

(51) Int. Cl.: C08G 77/38; C08G 77/50; C08L 83/04; C08L 7/00; B60C 11/00; (...).

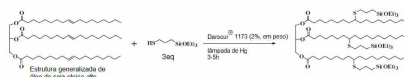
(52) CPC: C08G 77/38; C08G 77/50; C08L 83/04; C08L 7/00; B60C 11/0008; (...).

(30) Prioridade Unionista: 04/03/2019 US 62/813,476.

(71) Depositante(es): THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY.

(72) Inventor(es): JOSEPH JOHN KULIG; KELSEY ELIZABETH CANTWELL; GEORGE JIM PAPAKONSTANTOPOULOS.

(57) Resumo: BORRACHA REFORÇADA CONTENDO ÓLEO DE TRIGLICERÍDEO SILILADO A presente invenção se baseia na constatação inesperada que óleos de triglicerídeo sililado podem ser incorporados em formulações de borracha que incluem cargas de reforço para aperfeiçoar as características da formulação de borracha. Em composto de banda de rodagem de pneus, proporciona-se uma característica aperfeiçoada de tração em pista molhada, resistência ao rolamento, e desgaste da banda de rodagem sem comprometer a dureza curada (tração em pista seca) e propriedades finais (resistência a pastilha/bloco). O uso desses óleos de triglicerídeo sililado em formulações de borracha reforçadas com sílica também tipicamente reduz o nível de agente de acoplamento de sílica necessário nessa formulação. A presente invenção more revela especificamente uma formulação de borracha que é composta por (1) um polímero borrachoso, (2) uma carga de reforço, e (3) um óleo de triglicerídeo sililado. A carga de reforço será tipicamente uma sílica de reforço ou negro-de-fumo. O óleo de triglicerídeo sililado incluirá grupos silil da fórmula estrutural:  $-(CH_2)_n-Si(OR)_3$ , em que n representa um número inteiro dentro da faixa de 1 a 8, e em que R representa um grupo alquila contendo de 1 a 8 átomos de carbono. A presente invenção revela, ainda, uma formulação (...).



“BORRACHA REFORÇADA CONTENDO ÓLEO DE TRIGLICERÍDEO SILILADO”

### FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[001] O benefício de incluir uma ou mais cargas de reforço em formulações de borracha foi apreciado por mais de um século. Com o intuito de atingir as características de desempenho necessárias, negro-de-fumo vem sendo amplamente usado na produção de formulações de borracha para uso em uma ampla variedade de produtos de borracha, tais como pneus, correias de transmissão de potência, esteiras transportadoras, mangueiras, molas a ar, e similares, por muitas décadas. Sílicas de reforço, incluindo, sem limitação, sílica de cinza de casa de arroz e sílicas quimicamente modificadas, também são amplamente usados em uma variedade de produtos industriais. Cargas de não reforço e cargas de semi-reforço, como argila, talco, lignina, terra diatomácea, carbonato cálcio, dióxido de titânio, triidrato de alumínio, e similares, também foram usadas na produção de uma variedade de produtos de borracha. Por mais de 25 anos emprega-se sílica como uma carga de reforço em conjunto com negro-de-fumo em compostos de banda de rodagem de pneus.

[002] Nos últimos anos, o uso de sílica como um agente de reforço em formulações de borracha cresceu significativamente em importância. De fato, atualmente a sílica é amplamente usada em formulações de borracha como uma substituição, ou, mais tipicamente, uma substituição parcial, para negro-de-fumo em artigos de borracha, tais como pneus. Isso ocorre porque reforços com sílica oferecem vários benefícios em relação à composição convencional com negro-de-fumo. Por exemplo, a Patente nº U.S. 5.227.425 indica que pneus feitos com formulações de banda de rodagem que contêm sílica exigem uma série de vantagens de desempenho importantes em relação aos pneus fabricados usando negro-de-fumo como a carga. De modo mais específico, acredita-se que a utilização de sílica em formulações de

banda de rodagem de pneus (a) reduz a resistência ao rolamento, (b) proporciona uma tração melhor em superfícies molhadas e na neve, e (c) reduz a geração de ruído, quando comparado a pneus convencionais carregados com negro-de-fumo.

[003] Algumas vezes, a borracha para pneus é fornecida por um produtor de borracha a um fabricante de pneus sob a forma de um lote principal contendo um elastômero, um extensor oleoso e uma carga. A carga tradicional era negro-de-fumo sob a forma de partículas finas. Essas partículas têm características superficiais hidrofóbicas e, portanto, dispersarão facilmente no elastômero hidrofóbico. Em contrapartida, sílica apresenta uma superfície bastante hidrofílica e uma dificuldade considerável foi encontrada em dispersar sílica no elastômero borrachoso hidrofóbico.

[004] Desenvolveu-se uma série de técnicas para incorporar esses agentes de reforço e cargas nas composições poliméricas, incluindo tanto processos de mescla a úmido e a seco. A incorporação de sílica e negro-de-fumo como agentes de reforço e/ou cargas em elastômeros borrachosos é muito mais complexa do que se pode acreditar inicialmente. Um problema em mescla a úmido de sílica com treliças desses polímeros surge a partir do fato de que a sílica hidrofílica tem uma tendência de se associar à fase aquosa e não mesclar uniformemente com o polímero hidrofóbico.

[005] Para superar os problemas associados à natureza hidrofílica da sílica, a Patente nº U.S. 3.317.458 propôs um processo por meio do qual uma solução aquosa de ácido silícico foi tratada a fim de precipitar sílica diretamente sobre a superfície de um negro-de-fumo aquoso em forma de pasta. Uma limitação significativa dessa técnica é que a superfície do negro-de-fumo é alterada evitando, assim, a utilidade das muitas características superficiais de negros-de-fumo especializados disponíveis aos compositores versados em projetar polímeros reforçados carregados para usos finais específicos.

[006] Realizaram-se tentativas para usar emulsificantes catiônicos em um

esforço de distribuir essas cargas e/ou agentes de reforço em treliças poliméricas; notavelmente dentre eles estão haletos de amônio alquilado quaternário (vide a Patente Alemã nº 1.188.797). No entanto, constatou-se que esses compostos de amônio quaternário apresentam uma tendência de reagir com o negro-de-fumo, dispersando-o em fase aquosa; que limita a capacidade de mesclar negro-de-fumo com os componentes poliméricos no látex. Na Patente nº U.S. 3.686.113, sílica úmida é tratada com compostos de amônio quaternário oleofílico para mesclar com uma dispersão aquosa de um elastômero contendo um agente de dispersão aniônico. Além do problema referenciado acima com dispersão de negro-de-fumo, infelizmente, essas técnicas exigem agentes de coagulação específicos.

[007] Talvez a prática mais comumente empregada usada comercialmente seja a técnica de mesclar a seco sílica, negro-de-fumo ou ambos em borracha e polímeros termoplásticos em uma operação de moagem de alto cisalhamento. Tal prática apresenta muitas limitações. Notável dentre elas, há uma prática que inclui a tendência de as partículas de carga se aglomerarem entre si, resultando em uma dispersão não uniforme da carga através do polímero que constitui a fase contínua. Outro problema comumente experimentado nessas operações de moagem de alto cisalhamento é a tendência de os polímeros de degradarem durante a moagem. Necessita-se o uso de polímeros de peso molecular superior, que algumas vezes requer a incorporação de vários tipos de auxiliares de processamento para facilitar a mistura e dispersão das partículas de carga no polímero que constitui a fase contínua. Os custos associados ao uso desses auxiliares de processamento convencionais também aumentam os custos de fabricação do composto ou artigo polimérico e podem levar a um desempenho de produto diminuído. O uso de auxiliares de processamento convencionais apresenta a desvantagem adicional caracterizada pelo fato de que esses auxiliares de processamento podem ter um efeito negativo sobre a cura ou uso final do polímero. Essas técnicas de mesclagem a seco também resultam em custos

de processamento adicionais, em parte devido ao desgaste excessivo do equipamento causado pelas cargas abrasivas.

[008] Com o intuito de aperfeiçoar a dispersão da sílica durante a mistura a seco, propôs-se que essas operações de composição empregam uma sílica que foi tratada com um agente de acoplamento de organossilano tendo funcionalidade dupla. Compostos bem conhecidos são representativos desses agentes de acoplamento que incluem tanto um grupo orgânico, tal como um grupo alquila, um grupo mercaptoalquila ou um grupo silano alcóxi polissulfídico-bis-organo ligado diretamente ao átomo de silício junto a um grupo prontamente hidrolisável, tal como um grupo alcóxi conforme representado por um grupo metóxi ou um grupo etóxi, de modo similar diretamente ligado ao átomo de silício. Nesses sistemas, reconhece-se genericamente que o grupo alcóxi se hidrolisa na presença de umidade tipicamente encontrada sobre a superfície da sílica para formar o silanol correspondente que reage com, ou se condensa na presença da, superfície de sílica para ligar o átomo de silício à superfície de sílica. Os grupos orgânicos similarmente fixados ao átomo de silício são, portanto, disponíveis para reação química com a matriz polimérica durante a vulcanização. Como resultado, a matriz polimérica pode se tornar quimicamente unida por meio do agente de acoplamento à superfície de sílica durante a cura ou vulcanização do polímero. Problemas associados ao uso desses silanos durante a composição são odores desagradáveis, cura prematura e/ou escaldamento.

[009] Em um esforço de superar os problemas associados ao uso de agentes de acoplamento de silano, propôs-se na Patente nº U.S. 5.405.897 empregar ácido acídico fenóxi junto a um doador de metileno no lugar os organossilanos convencionais. A patente anterior sugere que o uso desse sistema proporcione propriedades físicas aperfeiçoadas e viscosidade reduzida da fusão durante a composição.

[010] Várias outras tentativas foram feitas para superar os problemas

associados à mescla a úmido dessas cargas e/ou agentes de reforço com treliças de polímero. Por exemplo, propôs-se, conforme descrito na Patente nº U.S. 3.055.956 e Patente nº U.S. 3.767.605 adicionar negro-de-fumo sob a forma de pasta fluida diretamente a um processo de polimerização por emulsão de polímero borrachoso, no estágio de látex, seguido pela coagulação e recuperação de um lote principal de borracha-negro-de-fumo. Esses processos funcionam bem com negro-de-fumo, mas não incorporam proporções substanciais de sílica particulada fina. A Patente nº U.S. 4.481.329 propõe um processo para dispersar negro-de-fumo e cargas similares e treliças de borracha concentrada pelo uso de um polímero de dieno/ácido carboxílico conjugado com peso molecular baixo sob a forma de um sal de metal alcalino dissolvido em água como o auxiliar de dispersão ou látex de dispersão.

[011] A Patente nº U.S. 4.482.657 descreve misturas de sílica e polímeros sintéticos preparados tratando-se um látex de polímero com uma dispersão de sílica e um haleto de amônio de trimetil alquila em água. A presença de um haleto de amônio quaternário nesse processo necessita de uma adição lenta da dispersão de sílica para evitar uma coagulação prematura. Sugeriram-se outras técnicas elaboradas conforme descrito na Patente nº U.S. 3.907.734 onde um agente de particionamento sob a forma de uma mescla de sílica precipitada e sílica pirogenada hidrofóbica são incorporados em um látex de polímero concentrado. A sílica pirogenada absorve a água, e a mistura sólida resultante é seca com a remoção da sílica pirogenada hidrofóbica para formar uma mescla de fluxo livre de partículas poliméricas revestidas com sílica precipitada. Esse processo é limitado a um sistema de escala piloto relativamente pequeno e requer a recuperação e reciclagem da sílica pirogenada hidrofóbica. Esse processo não se incorpora em polímero a sílica pirogenada hidrofóbica mais desejável.

[012] A Patente nº U.S. 8.357.733 descreve um processo para fabricar um lote principal de borracha carregada com sílica usando sílica hidrofobada com um agente de acoplamento de trimetoxi silano que seja solúvel em uma solução de álcool-água

contendo pelo menos 70 por cento, em peso, de água. A sílica hidrofobada é misturada com polímero de látex e incorporada em borracha durante a coagulação do látex. Esse processo apresenta a limitação que requer que o polímero seja polímeros preparados por polimerização em emulsão ao invés de em solução que pode ter propriedades preferenciais.

[013] Esses processos com látex concentrado, conforme aqueles versados na técnica podem avaliar prontamente, envolvem procedimentos complexos não somente mesclando a sílica com o látex polimérico, mas também em efetuar sua recuperação quando sílica ou negro-de-fumo em excesso precisarem ser empregados. Outra limitação desses processos é que a recuperação do polímero carregado diretamente a partir do estágio de látex sem filtração e etapas de tratamento similares usadas para remover subprodutos da polimerização por emulsão pode ter efeitos prejudiciais nas propriedades de uso final do polímero recuperado. Esses problemas podem ser observados na Patente nº FR 2.558.008 e na Patente nº FR 2.558.874. Na primeira, a adição a um látex de borracha de sílica precipitada efetua uma coagulação do polímero de borracha. Na segunda, um látex estável de sílica derivada e uma borracha de butadieno carboxilada é preparado para adicionar a treliças elastoméricas naturais ou sintéticas. A derivação da sílica é realizada pelo tratamento com poliaminas, aminas de polietileno ou polioxietileno não iônico. Esses agentes livres são totalmente incompatíveis às técnicas de coagulação típicas usadas na recuperação dos polímeros de processo de emulsão.

[014] É notório que mercaptossilanos oferecem um acoplamento excelente entre borracha e sílica, resultando em compostos de borracha para bandas de rodagem de pneus com resistência à derrapagem aprimorada em gelo e em pista molhada, resistência ao rolamento e desgasta da banda de rodagem mesmo em baixos carregamentos. Por exemplo, a Patente nº U.S. 3.768.537 demonstra as excelentes propriedades de composto que podem ser atingidas pelo uso de

mercaptossilanos em compostos de borracha carregados por sílica. No entanto, conforme revelado pela Patente nº U.S. 6.433.065, a alta reatividade de mercaptossilanos torna impraticável o uso desses agentes de acoplamento de silano em aplicações onde uma mistura de Banbury convencional é empregada. Em casos onde agentes de acoplamento de mercaptossilano são usados em compostos de sílica, é importante manter baixas temperaturas (120°C a 145°C) para evitar uma reticulação prematura que se prova ser um problema em temperaturas maiores. No entanto, baixas temperaturas de mistura resultam em uma redução pronunciada na eficiência mecânica de mistura que é essencial para uma dispersão ideal da sílica. O tempo de mistura mais longo em uma temperatura baixa resulta em uma redução acentuada na produtividade de mistura que, sucessivamente, aumenta os gastos. Outra desvantagem de usar baixas temperaturas para misturar sem uma duração de mistura estendida é que ocorre uma silanização menos completa que resulta na liberação de etanol em operações a jusante produzindo porosidade a partir do extrudado e taxas de extrusão reduzidas.

[015] O uso de uma combinação de dois agentes de acoplamento de silano em compostos de sílica foi sugerido na literatura de patente. De modo mais específico, a Patente nº U.S. 6.306.949 revela o uso de uma combinação de um dissulfeto de organossilano e um tetrassulfeto de organossilano para compostos de sílica para uma capacidade de processamento aumentada e propriedades de composto aperfeiçoadas. Nesse processo, o agente de acoplamento de dissulfeto de organossilano é introduzido durante o estágio não produtivo da mistura de modo que temperaturas de mistura maiores possam ser usadas para misturar os compostos de sílica para garantir uma melhor dispersão de sílica no composto de borracha. O tetrassulfeto de organossilano é introduzido durante o estágio produtivo onde a temperatura de mistura é baixa (100°C a 120°C) de modo que uma cura prematura dos compostos da reticulação prematura possa ser evitada. No entanto, a temperatura

muito baixa e a curta duração durante a passagem final da mistura não garantirá uma silanização suficiente do tertrassulfeto de organossilano nos compostos de sílica durante a composição. Visto que a taxa de silanização para agentes de acoplamento de silano tipo tertrassulfeto é muito baixa em uma temperatura inferior a 120°C, etanol é conseqüentemente liberado durante operações a jusante, tais como extrusões e cura.

[016] A Patente nº U.S. 6.433.065 ensina o uso de uma pequena proporção de um agente de acoplamento de mercaptossilano em combinação com um alcoxissilano de alila para sílica ou compostos de sílica/negro-de-fuem mistura de Banbury. Reivindica-se que uma mistura em temperatura muito alta (170°C a 185°C) pode ser conduzida sem induzir reticulação prematura dos compostos. A Patente nº U.S. 6.608.145 revela o uso de uma pequena proporção de um tetrassulfeto de organossilano, bis(trietoxilsililpropil)tetrassulfeto (TESPT) em combinação com um alcoxissilano de alila. Reivindica-se novamente que temperaturas muito altas (165°C a 200°C) poderiam ser usadas para misturar sílica ou compostos de sílica/negro-de-fumo por mistura de Banbury sem induzir uma reticulação prematura dos compostos. No entanto, tendo um silano de não acoplamento (alcoxissilano de alila) nos compostos de sílica não se espera aumentar a interação entre sílica e a cadeia polimérica, portanto, o desempenho dos compostos de sílica. A Patente nº U.S. 6.433.065 e a Patente nº U.S. 6.608.145 não ensinam o uso de mercaptossilano, sozinho ou em combinação com alcoxissilano de alila, para a preparação de lotes principais de sílica em um sistema de solvente.

[017] Revelam-se diferentes abordagens na literatura de patente para a preparação de lotes principais de sílica. Por exemplo, a Patente nº U.S. 5.985.953 revela a preparação de lotes principais de sílica à base de borracha de estireno-butadieno em emulsão (e-SBR). A Patente nº U.S. 6.433.064 revela uma composição de borracha com base em borracha de estireno-butadieno em emulsão e um processo

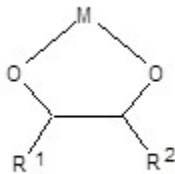
de duas etapas para produzir essa composição. A Patente nº U.S. 6.407.153, a Patente nº U.S. 6.420.456 e a Patente nº U.S. 6.323.260 descrevem processos pelos quais partículas de sílica são primeiro tratadas com um composto contendo amino e grupos de silano, seguidos pelo tratamento com um composto de silano contendo um grupo hidrofóbico. De modo similar, a Patente nº U.S. 6.537.612 revela um processo através do qual as partículas de sílica são tratadas com diferentes espécies químicas para tornar a superfície de sílica hidrofóbica. A sílica tratada é, então, misturada com borracha de estireno-butadieno em solução ou cimento de borracha de polibutadieno para produzir lotes principais de elastômero. No entanto, uma pasta fluida de sílica aquosa é o material de partida para a preparação do lote principal de sílica em todas essas abordagens. A pasta fluida de sílica é preparada misturando-se água com sílica ou uma pasta fluida de sílica aquosa a partir do processo de produção de sílica precipitada que é usado diretamente na produção de lotes principais de sílica. As pastas fluidas de sílica são usadas nessas abordagens com base na ideia convencional que, devido à natureza hidrofílica da sílica, água seria o meio ideal para o tratamento da sílica na preparação de lotes principais de sílica.

[018] É notório aos indivíduos versados na técnica que é difícil que os agentes de acoplamento de silano reajam diretamente com sílica em um meio aquoso. Portanto, agentes de transferência são revelados na Patente nº U.S. 6.465.670 e na Patente nº FR 2.804.119 para aumentar a chance de o agente de acoplamento de silano reagir com a superfície de sílica. A Patente nº U.S. 6.407.153 e a Patente nº U.S. 6.420.456 revelam o uso de aminossilano com terminações alquila antes de introduzir agentes de acoplamento de silano. Além de ser um processo mais complexo, a introdução de outras espécies químicas antes de os agentes de acoplamento de silano tornarem parte dos sítios reativos na superfície de sílica indisponíveis para o processo de silanização.

[019] A Patente nº U.S. 6.025.415 revela um processo através do qual pó de

sílica pode ser tornado repelente à água e a sílica seca repelente à água poderia ser incorporada em cimentos de elastômero em solução em um solvente orgânico.

[020] A Patente nº U.S. 10.087.306 se baseia na constatação que os aditivos de composição de sílica podem ser incluídos em formulações de borracha reforçadas com sílica para aumentar a dureza dinâmica de baixa tensão exibida pela composição de borracha sem um aumento substancial na histerese de composto curado. Esse aumento em dureza permite o uso de auxiliares de processo que, de outro modo, resultariam em uma redução adicional inaceitável em dureza dinâmica de baixa tensão. A Patente nº U.S. 10.087.306 revela especificamente uma formulação de borracha que é composta por (1) um polímero borrachoso, (2) uma sílica de reforço, e (3) um aditivo de composição de sílica da fórmula estrutural:



[021] em que M representa um metal divalente (tipicamente zinco, cálcio ou magnésio) e em que R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> podem ser iguais ou diferentes e são selecionados a partir do grupo que consiste em átomos de hidrogênio, grupos alquila, grupos alquilenos, grupos alquila ou alquilenos hidroxila substituídos, grupos alquila ou alquilenos amina substituídos e grupos alquila ou alquilenos tiol substituídos.

[022] Ainda continua sendo uma necessidade há muito sentida que formulações de borracha carregadas com sílica que processam melhor (tenham melhor qualidade de extrusão) e que exibam um nível maior de dureza dinâmica. No entanto, é importante que esses objetivos sejam atingidos sem comprometer outros atributos desejáveis da formulação de borracha de carga de sílica, tal como manter um baixo nível de histerese. O uso de compostos de banda de rodagem de pneus reforçados com sílica contendo silanos organofuncionais como agentes de acoplamento resulta em benefícios de desempenho substancial, incluindo histerese

menor e tração aperfeiçoada em pista molhada e em gelo. Infelizmente, esses aperfeiçoamentos em desempenho são geralmente acompanhados por um processamento de composto de banda de rodagem difícil devido a uma alta viscosidade de Mooney e desempenho de manuseio de pneus reduzido devido à baixa dureza dinâmica em tensões baixas da banda de rodagem de borracha curada. Os silanos de polissulfeto típicos usados em bandas de rodagem de pneus carregadas com sílica servem para hidrofobar a superfície de sílica, reduzir a rede de “carga-carga” de sílica resultando em uma redução de dureza dinâmica em baixos níveis de tensão do composto. Os mercaptossilanos bloqueados (por exemplo., 3-octanoiltio-1-propiltrietoxissilano) amplificam ainda mais esse efeito. Diferentemente de compostos de banda de rodagem de pneus carregados com sílica contendo silanos de polissulfeto ou mercaptossilanos bloqueados, compostos de banda de rodagem carregados com negro-de-fumo têm níveis altos de dureza dinâmica em baixa tensão devido à rede de “carga-carga” inerente formada pelo negro-de-fumo. Esse alto nível de dureza dinâmica em baixa tensão é vantajoso para o desempenho de manuseio de pneus. No entanto, essa rede de negro-de-fumo também resulta em um aumento substancial em histerese conforme comparado aos compostos de banda de rodagem contendo sílica/silano. Adicionalmente, a alta viscosidade de Mooney dos compostos de banda de rodagem de pneus carregados com sílica geralmente requer a inclusão de um aditivo de processo que reduz a viscosidade do composto, mas também reduz adicionalmente a dureza dinâmica de baixa tensão do composto de banda de rodagem de sílica curada. Visto que a dureza de baixa tensão do composto de banda de rodagem de sílica curada é um parâmetro muito importante para o desempenho de manuseio de pneus e visto que os aditivos de processo reduzem a dureza dinâmica de baixa tensão, requer-se uma forma de aumentar em dureza de baixa tensão de um composto de banda de rodagem carregado com sílica sem um aumento prejudicial substancial em histerese.

### BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[023] A Figura 1 mostra a síntese de HOSBO-MPTES conforme descrito no Exemplo 1.

### SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[024] A presente invenção se baseia na constatação inesperada que óleos de triglicerídeo sililado incorporados em formulações de borracha que incluem cargas de reforço para aperfeiçoar as características da formulação de borracha. Em compostos de banda de rodagem de pneus, proporciona-se uma característica de tração a úmido aperfeiçoada, resistência ao rolamento e desgaste de banda de rodagem sem comprometer a dureza curada (tração a seco) e propriedades finais (resistência a pastilha/bloco). O uso desses óleos de triglicerídeo sililado em formulações de borracha reforçadas com sílica também reduz tipicamente o nível de agente de acoplamento de sílica nessa formulação. O óleo de triglicerídeo sililado pode ser incorporado em virtualmente qualquer borracha sintética ou borracha natural que inclua uma carga de reforço para aperfeiçoar as características de desempenho da formulação de borracha. De modo mais específico, o óleo de triglicerídeo sililado pode ser incluído em uma borracha de estireno-butadieno em solução (SSBR), borracha de estireno-butadieno em emulsão (ESBR), borracha de polibutadieno, borracha de poliisopreno sintético, borracha de etileno-propileno-dieno (EPDM), borracha de isopreno-butadieno, borracha de estireno-isopreno-butadieno, borracha de silício, borracha de nitrila, borracha de nitrila carboxilada, e similares. É particularmente valioso produzir borracha de estireno-butadieno em solução modificada com resina (SSBR), borracha de estireno-butadieno em emulsão (ESBR), borracha de cis-1.4-polibutadieno alto, borracha natural, e borracha de poli-isopreno sintética que são formuladas para uso em compostos de banda de rodagem de pneus.

[025] A presente invenção revela uma formulação de borracha que é composta por (1) um polímero borrachoso, e (2) um óleo de triglicerídeo sililado. O

óleo de triglicerídeo sililado incluirá grupos silil da fórmula estrutural:  $-(\text{CH}_2)_n\text{-Si}(\text{OR})_3$ , em que n representa um número inteiro dentro da faixa de 0 a 8, em que n tipicamente representa um número inteiro de 1 a 6, e em que R representa um grupo alquila contendo de 1 a 8 átomos de carbono. O óleo de triglicerídeo sililado incluirá grupos silil da fórmula estrutural:  $-\text{S}-(\text{CH}_2)_n\text{-Si}(\text{OR})_3$ , em que n representa um número inteiro dentro da faixa de 1 a 8, e em que R representa um grupo alquila contendo de 1 a 8 átomos de carbono. Por exemplo, o óleo de triglicerídeo sililado pode incluir grupos silil da fórmula estrutural:  $-\text{S}-(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ . Pode-se usar uma ampla variedade de óleos de triglicerídeo na prática desta invenção com óleos vegetais sililados sendo tipicamente empregados. Esses óleos vegetais sililados incluem, mas não se limitam a, óleo de soja sililado, óleo de canola sililado (óleo de colza sililado), óleo de milho sililado, óleo de semente de algodão sililado, azeite de oliva sililado, óleo de palma sililado e óleo de açafrão sililado. Em muitos casos, o óleo de triglicerídeo sililado será óleo de soja sililado.

[026] A presente invenção revela, ainda, uma formulação de borracha que é composto por (1) um polímero borrachoso, (2) uma carga de reforço, e (3) um óleo de triglicerídeo sililado. A carga de reforço será tipicamente uma sílica de reforço ou negro-de-fumo. O óleo de triglicerídeo sililado incluirá grupos silil da fórmula estrutural:  $-(\text{CH}_2)_n\text{-Si}(\text{OR})_3$ , em que n representa um número inteiro dentro da faixa de 1 a 8, e em que R representa um grupo alquila contendo de 1 a 8 átomos de carbono. O óleo de triglicerídeo sililado incluirá tipicamente grupos silil da fórmula estrutural:  $-\text{S}-(\text{CH}_2)_n\text{-Si}(\text{OR})_3$ , em que n representa um número inteiro dentro da faixa de 1 a 8, e em que R representa um grupo alquila contendo de 1 a 8 átomos de carbono. Por exemplo, o óleo de triglicerídeo sililado pode incluir grupos silil da fórmula estrutural:  $-\text{S}-(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ . Pode-se usar uma ampla variedade de óleos de triglicerídeo na prática desta invenção com óleo de soja sililado sendo comumente usado.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[027] O óleo de triglicerídeo sililado usado na prática desta invenção incluirá grupos silil da fórmula estrutural:  $-(\text{CH}_2)_n\text{-Si}(\text{OR})_3$ , em que n representa um número inteiro dentro da faixa de 0 a 8, e em que R representa um grupo alquila contendo de 1 a 8 átomos de carbono. Em muitos casos, n representará um número inteiro dentro da faixa de 2 a 6 e R representará um grupo alquila contendo de 1 a 4 átomos de carbono. É tipicamente preferencial que n represente um número inteiro dentro da faixa de 3 a 5 e R represente um grupo alquila contendo de 2 a 4 átomos de carbono. O óleo de triglicerídeo sililado incluirá tipicamente grupos silil da fórmula estrutural:  $\text{-S}-(\text{CH}_2)_n\text{-Si}(\text{OR})_3$ , em que n representa um número inteiro dentro da faixa de 1 a 8, e em que R representa um grupo alquila contendo de 1 a 8 átomos de carbono. Por exemplo, o óleo de triglicerídeo sililado pode incluir grupos silil da fórmula estrutural:  $\text{-S}-(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ . O óleo de triglicerídeo sililado será tipicamente pelo menos 30% sililado, com base na porcentagem molar de insaturação no óleo de triglicerídeo de partida. Em muitos casos, será vantajoso sililar o óleo de triglicerídeo a um nível de pelo menos 45 de porcentagem molar, 60 de porcentagem molar, 90 de porcentagem molar, ou 99 de porcentagem molar, com base na porcentagem molar de insaturação no óleo de triglicerídeo de partida. O óleo de triglicerídeo também pode ser sililado a níveis inferiores a 30 % em que o óleo de triglicerídeo sililado atuará como uma mistura de óleo sililado e óleo não modificado e funcionará até certo ponto como um óleo extensor.

[028] O óleo de triglicerídeo sililado desta invenção pode ser incluído em virtualmente qualquer tipo de borracha sintética ou natural que inclua uma carga de reforço para atingir propriedades de borracha curada aperfeiçoada. Por exemplo, borracha de estireno-butadieno em solução (SSBR), borracha de estireno-butadieno em emulsão (ESBR), borracha de polibutadieno, borracha de poliisopreno sintético, borracha de etileno-propileno-dieno (EPDM), borracha de isopreno-butadieno, borracha de estireno-isopreno-butadieno, borracha de silício, borracha de nitrila,

borracha de nitrila carboxilada, e similares. É particularmente valioso produzir borracha de estireno-butadieno em solução modificada com resina (SSBR), borracha de estireno-butadieno em emulsão (ESBR), borracha de cis-1.4-polibutadieno alto, e borracha de poli-isopreno sintética que são formuladas para uso em compostos de banda de rodagem de pneus.

[029] A borracha de alto cis-1,4-polibutadieno que pode ser modificada com um óleo de triglicerídeo sililado de acordo com esta invenção pode ser sintetizada com um sistema catalisador à base de níquel de acordo com o ensinamentos da Patente nº U.S. 4.983.695. Esse método envolve polimerizar 1,3-butadieno em uma solução de um sistema de solvente alifático e/ou cicloalifático que emprega como um sistema catalisador uma mistura de (1) um composto de organoníquel, (2) um composto de organoalumínio e (3) um composto contendo flúor selecionado a partir do grupo que consiste em fluoreto de hidrogênio e complexos de fluoreto de hidrogênio preparados complexando-se fluoreto de hidrogênio com cetonas, ésteres, éteres, álcoois, fenóis e água, sendo que a dita polimerização é conduzida na presença de pequenas proporções de uma alfa olefina, tal como etileno ou propileno. De modo mais específico, essa técnica envolve sintetizar alto cis-1,4-polibutadieno polimerizando-se 1,3-butadieno em uma solução de um sistema de solvente alifático /ou cicloalifático que emprega como um sistema catalisador, uma mistura de (1) um sal de níquel de um ácido carboxílico, (2) um composto de trialquilalumínio, e (3) um composto contendo flúor preparado complexando-se fluoreto de hidrogênio com éteres; em que a razão molar entre o dito composto de trialquilalumínio e o dito sal de níquel de um ácido carboxílico varia de cerca de 0,3/1 a cerca de 300/1, em que a razão molar entre o dito composto contendo flúor e o dito sal de níquel de um ácido carboxílico varia de cerca de 0,5/1 a cerca de 500/1, e em que a razão molar entre o composto contendo flúor e o composto de trialquilalumínio varia de cerca de 0,4/1 a cerca de 15/1; sendo que a dita polimerização é conduzida na presença de 0,73 a 4,57 phm de propileno.

Uma descrição mais detalhada de sistemas catalisadores à base de níquel que podem ser usados na síntese de borracha de alto cis-1,4-polibutadieno é proporcionada na Patente Canadense 1.284.545. Os ensinamentos da Patente Canadense 1.284.545 se encontram incorporados no presente documento a título de referência para o propósito de revelar esses sistemas catalisadores à base de níquel.

[030] O alto cis-1,4-polibutadieno também pode ser sintetizado utilizando o método descrito na Patente nº U.S. 5.698.643. Esse método compreende polimerizar monômero de 1,3-butadieno em uma solução de hexano em uma temperatura de cerca de 65°C empregando um sistema catalisador, uma mistura de (1) octanoato de níquel, (2) triisobutilalumínio e (3) um complexo de fluoreto de hidrogênio que é preparado complexando-se fluoreto de hidrogênio com éter dibutílico, em que a razão molar entre o dito triisobutilalumínio e o dito octanoato de níquel é cerca de 40:1, em que a razão molar entre o complexo de fluoreto de hidrogênio e o dito octanoato de níquel é cerca de 105:1, e em que a razão molar entre o complexo de fluoreto de hidrogênio e o triisobutilalumínio é cerca de 2.6:1, sendo que a dita polimerização é conduzida na presença de 2 a 15 phm de isobuteno que atua como um regulador de peso molecular para reduzir o peso molecular do alto cis-1,4-polibutadieno.

[031] O alto cis-1,4-polibutadieno também pode ser sintetizado de acordo com os ensinamentos da Patente nº U.S. 5.451.646. Esse método compreende polimerizar 1,3-butadieno na presença de (a) um composto de organoníquel, (b) um composto organoalumínio, (c) um composto contendo flúor, e (d) difenilamina para-estirenada; em que o composto de organoalumínio e o composto contendo flúor são colocados juntos na presença da difenilamina para-estirenada. Os ensinamentos da Patente nº U.S. 4.983.695, Patente nº U.S. 5.698.643 e Patente nº U.S. 5.451.646 se encontram incorporados ao presente documento a título de referência.

[032] O alto cis-1,4-polibutadieno também pode ser sintetizado usando um sistema catalisador de metal de terra rara. Por exemplo, o uso de compostos de metal

de terra rara como componentes de sistemas catalisadores mistos organo-metálicos para a polimerização estereoespecífica de monômero de 1,3-butadieno em alto cis-1,4-polibutadieno é revelado pela Patente nº U.S. 4.260.707. O sistema catalisador revelado na Patente nº U.S. 4.260.707 é composto por (a) uma mistura de reação formada reagindo-se um carboxilato de terra rara e um composto de alumínio em que existem três resíduos de hidrocarboneto tendo de 1 a 20 átomos de carbono ligados ao alumínio, (b) um trialquil alumínio e/ou um hidreto de dialquil alumínio e (c) um ácido de Lewis. Um processo aperfeiçoado para preparar polímeros ou copolímeros de diolefina conjugados tendo um alto teor de 1,4-cis-unidades e alta linearidade de cadeia é revelado na Patente nº U.S. 4.444.903. Nesse processo, um sistema catalítico preparado a partir de (a) pelo menos um carboxilato ou alcoolato de um elemento de terra rara, (b) um haleto orgânico terciário e (c) um composto de alumínio organometálico não contendo íons de haleto da fórmula:  $R_aR_bAlR_c$  em que  $R_a$  e  $R_b$  são resíduos de alquila e  $R_c$  é um átomo de hidrogênio ou um radical alquila. Outro exemplo do uso de um sistema catalisador misto organometálico contendo um composto de terra rara para produzir um polímero de dieno conjugado é revelado na Patente nº U.S. 4.461.883. Esse processo é caracterizado por polimerizar pelo menos um dieno conjugado com um catalisador que consiste em (A) um produto de reação de uma base de Lewis e um carboxilato de um elemento de terra rara da série lantânio representado por  $AlR_2R_3R_4$ , em que  $R_2$ ,  $R_3$ , e  $R_4$  que podem ser iguais ou diferentes representam substituintes de hidrogênio ou alquila, embora  $R_2$ ,  $R_3$ , e  $R_4$  não possam ser todos átomos de hidrogênio e (C) um alquil alumínio, e (D) opcionalmente, um dieno conjugado. O sistema catalisador à base de lantânio também pode ser composto por (1) um composto de um metal de terra rara de série de lantânio, (2) um composto de organoalumínio, e (3) um composto contendo halogênio. Os compostos de metal de terra rara de série de lantânio incluem carboxilatos, alcóxidos, tioalcóxidos, haletos, amidas e similares de elementos tendo um número atômico que

esteja na faixa de 57 a cerca de 71, tal como cério, lantânio, praseodímio, neodímio e gadolínio. Alguns exemplos representativos de fontes para o ácido octanoico de carboxilato, alcóxido ou tioalcóxido, ácido 2-etil-hexanoico, ácido oleico, ácido esteárico, ácido benzoico, ácido naftênico, 2-etil-hexilalcool, álcool oleílico, fenol, álcool benzílico, tiofenol, e similares. Em qualquer caso, o metal de terra rara pode ser usado sozinho ou em combinação de dois ou mais metais de terra rara adicionais. A fim de solubilizar o composto do elemento de terra rara de série de lantânio em um sistema catalisador de polimerização, esse composto pode ser usado como uma mistura ou um produto de reação com a base de Lewis e/ou ácido de Lewis, se necessário. Tipicamente, o uso de uma base de Lewis é preferível. Alguns exemplos representativos de bases de Lewis que podem ser utilizados incluem acetilacetona, tetraidrofurano, piridina, N,N'-dimetil formamida, tiofeno, difenil éter, trietilamina, composto fosforoso orgânico, álcool mono- ou bivalente e similares. O composto de organoalumínio tipicamente será um composto de trialquil alumínio, tal como trietil alumínio, triisobutil alumínio, triisopropil alumínio, trietil alumínio e similares. Dentre esses, trietil alumínio, triisobutil alumínio e trietil alumínio, e similares. O composto contendo halogênio tipicamente será um composto contendo flúor ou cloro, tal como trifluoreto de boro, um complexo de flúor de hidrogênio que é preparado complexando-se fluoreto de hidrogênio com dialquil éter, ou um composto de alumínio halogenado. Esses sistemas catalisadores são descritos em maiores detalhes na Patente nº U.S. 4.533.711, os ensinamentos da mesma se encontram incorporados ao presente documento a título de referência para o propósito de revelar sistemas catalisadores úteis.

[033] A borracha de alto cis-1,4-polibutadieno terá, mais tipicamente, um teor de cis-microestrutura de pelo menos 94 por cento e, com mais frequência, terá um teor de cis-microestrutura de pelo menos 95 por cento. Em muitos casos, a borracha de alto cis-1,4-polibutadieno terá um teor de cis-microestrutura de pelo menos 96 por

cento, pelo menos 97 por cento, ou tão alto quanto pelo menos 98 por cento.

[034] A borracha de poliisopreno sintético que pode ser formulada de acordo com essa invenção pode ser caracterizada por ser composta por uma borracha de alto cis-poliisopreno tendo um teor de cis-microestrutura de pelo menos 90 por cento. A borracha de alto cis-poliisopreno pode ser uma borracha de poliisopreno de neodímio tendo um teor de cis-microestrutura de pelo menos 95 por cento ou pelo menos 96 por cento. Em muitos casos a borracha de poliisopreno de neodímio terá um teor de cis-microestrutura que esteja na faixa de 96 por cento a 98 por cento, um teor de trans-microestrutura menor que 0,5 por cento, e um teor de 3,4-microestrutura que esteja na faixa de 2 por cento a 4 por cento. A borracha de poliisopreno de neodímio pode ser sintetizada com um sistema catalisador de três componentes que inclui (1) um composto de organoalumínio, (2) um composto de organoneodímio, e (3) pelo menos um composto que contenha pelo menos um íon de haleto lábil. Esse sistema de catalisador de neodímio é descrito na Patente nº U.S. 6.780,948, os ensinamentos da mesma se encontram incorporados ao presente documento a título de referência. Essa patente descreve um processo para a síntese de borracha de poliisopreno que compreende polimerizar um monômero de isopreno na presença de um sistema catalisador de neodímio, em que o sistema catalisador de neodímio é preparado (1) reagindo-se um carboxilato de neodímio com um composto de organoalumínio na presença de isopreno por um período de cerca de 10 minutos a cerca de 30 minutos para produzir um componente catalisador de neodímio-alumínio, e (2) subsequentemente reagir o catalisador de neodímio-alumínio com um cloreto de alumínio dialquila por um período de pelo menos 30 minutos para produzir o sistema catalisador de neodímio.

[035] A borracha de poliisopreno sintética também pode ser uma borracha de poliisopreno de titânio tendo um teor de cis-microestrutura de pelo menos 96 por cento ou 97 por cento. Por exemplo, a borracha de poliisopreno de titânio pode ter um teor

de cis-microestrutura que esteja na faixa de 97 por cento a 99 por cento e um teor de trans-microestrutura que esteja na faixa de 1 por cento a 3 por cento. Em alguns casos, a borracha de poliisopreno de titânio terá um teor de 3,4-microestrutura que esteja na faixa de 0,2 por cento a 0,8 por cento.

[036] A borracha de poliisopreno sintética também pode ser uma borracha de poliisopreno de lítio tendo um teor de cis-microestrutura de pelo menos 86 por cento. Em muitos casos, a borracha de poliisopreno de lítio terá um teor de cis-microestrutura que esteja na faixa de 88 por cento a 92 por cento, um teor de trans-microestrutura que esteja na faixa de 5 por cento a 8 por cento, e um teor de 3,4-microestrutura que esteja na faixa de 3 por cento a 4 por cento.

[037] Composições de borracha de estireno-butadieno em emulsão também podem ser modificadas com um óleo de triglicerídeo sililado de acordo com esta invenção. A borracha de estireno-butadieno em emulsão terá tipicamente um teor de estireno ligado que esteja na faixa de 22 por cento a 60 por cento, em peso, e um teor de butadieno ligado que esteja na faixa de 40 por cento, em peso, a 78 por cento, em peso, em que 60 por cento a 70 por cento das unidades de repetição de butadieno ligado na borracha de estireno-butadieno em emulsão são de trans 1,4-microestrutura, em que 13 por cento a 23 por cento das unidades de repetição de butadieno ligado na borracha de estireno-butadieno em emulsão são de cis-microestrutura, e em que 12 por cento a 22 por cento das unidades de repetição de butadieno ligado na borracha de estireno-butadieno em emulsão são de microestrutura de vinila.

[038] A borracha de estireno-butadieno em emulsão terá tipicamente um teor de estireno ligado que esteja na faixa de 22 por cento a 60 por cento, em peso, e um teor de estireno ligado que esteja na faixa de 40 por cento, em peso, a 78 por cento, em peso. A borracha de estireno-butadieno em emulsão terá, mais tipicamente, um teor de estireno ligado que esteja na faixa de 24 por cento a 32 por cento, em peso, e um teor de butadieno ligado que esteja na faixa de 68 por cento, em peso, a 76 por

cento, em peso. A borracha de estireno-butadieno em emulsão terá, mais tipicamente, um teor de estireno ligado que esteja na faixa de 27 por cento a 30 por cento, em peso, e um teor de butadieno ligado que esteja na faixa de 70 por cento, em peso, a 73 por cento, em peso. Tipicamente, 62 por cento a 68 por cento das unidades de repetição de butadieno ligado na borracha de estireno-butadieno em emulsão são de trans 1,4-microestrutura, 15 por cento a 21 por cento das unidades de repetição de butadieno ligado na borracha de estireno-butadieno em emulsão são de cis-microestrutura, e 14 por cento a 20 por cento das unidades de repetição de butadieno ligado na borracha de estireno-butadieno em emulsão são de microestrutura de vinila. Mais tipicamente, 63 por cento a 67 por cento das unidades de repetição de butadieno ligado na borracha de estireno-butadieno em emulsão são de trans 1,4-microestrutura, 16 por cento a 20 por cento das unidades de repetição de butadieno ligado na borracha de estireno-butadieno em emulsão são de cis-microestrutura, e 15 por cento a 19 por cento das unidades de repetição de butadieno ligado na borracha de estireno-butadieno em emulsão são de microestrutura de vinila. Em muitos casos, 64 por cento a 66 por cento das unidades de repetição de butadieno ligado na borracha de estireno-butadieno em emulsão são de trans 1,4-microestrutura, 17 por cento a 19 por cento das unidades de repetição de butadieno ligado na borracha de estireno-butadieno em emulsão são de cis-microestrutura, e 16 por cento a 18 por cento das unidades de repetição de butadieno ligado na borracha de estireno-butadieno em emulsão são de microestrutura de vinila.

[039] As composições de borracha de estireno-butadieno em solução também podem ser modificadas com um óleo de triglicerídeo sililado feito de acordo com esta invenção. A borracha de estireno-butadieno em solução terá tipicamente um teor de estireno ligado que esteja na faixa de 10 por cento a 60 por cento, em peso, e um teor de butadieno ligado que esteja na faixa de 40 por cento, em peso, a 90 por cento, em peso, em que 25 por cento a 55 por cento das unidades de repetição de butadieno

ligado na borracha de estireno-butadieno em solução são de trans 1,4-microestrutura, em que 25 por cento a 50 por cento das unidades de repetição de butadieno ligado na borracha de estireno-butadieno em solução são de cis-microestrutura, e em que 5 por cento a 45 por cento das unidades de repetição de butadieno ligado na borracha de estireno-butadieno em solução são de microestrutura de vinila, em que a borracha de estireno-butadieno em solução tem um peso molecular  $M_z$  de pelo menos 800 kDa, e em que a borracha de estireno-butadieno em solução tem uma razão entre peso molecular  $M_z$  e peso molecular numérico médio de pelo menos 1,58.

[040] A composição de borracha de estireno-butadieno em solução terá tipicamente um teor de estireno ligado que esteja na faixa de 24 por cento a 32 por cento, em peso, e um teor de butadieno ligado que esteja na faixa de 68 por cento, em peso, a 76 por cento, em peso. A borracha de estireno-butadieno em solução terá frequentemente um teor de estireno ligado que esteja na faixa de 27 por cento a 30 por cento, em peso, e um teor de butadieno ligado que esteja na faixa de 70 por cento, em peso, a 73 por cento, em peso. Tipicamente de 38 por cento a 52 por cento das unidades de repetição de butadieno ligado na borracha de estireno-butadieno em solução serão de trans 1,4-microestrutura, 28 por cento a 48 por cento das unidades de repetição de butadieno ligado na borracha de estireno-butadieno em solução serão de cis-microestrutura, e 6 por cento a 30 por cento das unidades de repetição de butadieno ligado na borracha de estireno-butadieno em solução serão de microestrutura de vinila. Mais tipicamente, de 40 por cento a 50 por cento das unidades de repetição de butadieno ligado na borracha de estireno-butadieno em solução serão de trans 1,4-microestrutura, 30 por cento a 46 por cento das unidades de repetição de butadieno ligado na borracha de estireno-butadieno em solução serão de cis-microestrutura, e 8 por cento a 28 por cento das unidades de repetição de butadieno ligado na borracha de estireno-butadieno em solução serão de microestrutura de vinila.

[041] A borracha estendida de óleo modificado de resina pode, então, ser composta com materiais e agentes de composição de borracha convencionais. Os pigmentos silíceos comumente empregados que podem ser usados no composto de borracha incluem pigmentos silíceos pirogênicos e precipitados convencionais (sílica), embora sílicas precipitadas sejam preferenciais. Os pigmentos silíceos convencionais preferencialmente empregados nesta invenção são sílicas precipitadas como, por exemplo, aquelas obtidas pela acidificação de um silicato solúvel, por exemplo, silicato de sódio.

[042] Essas sílicas convencionais podem ser caracterizadas, por exemplo, por terem uma área superficial BET, conforme medido usando gás nitrogênio, de preferência, na faixa de cerca de 40 a cerca de 600, e, mais geralmente, em uma faixa de cerca de 50 a cerca de 300 metros quadrados por grama. O método BET para medir área superficial é descrito em Journal of the American Chemical Society, Volume 60, Página 304 (1930). A sílica convencional também pode ser tipicamente caracterizada por ter um valor de absorção de dibutilftalato (DBP) em uma faixa de cerca de 100 a cerca de 400, e, mais geralmente, cerca de 150 a cerca de 300. Pode-se esperar que a sílica convencional tenha um tamanho médio de partícula final, por exemplo, na faixa de 0,01 a 0,05 microns conforme determinado pelo microscópio eletrônico, embora as partículas de sílica possam ser ainda menores, ou possivelmente maiores, em tamanho.

[043] Várias sílicas comercialmente disponíveis podem ser usadas, como, somente, por exemplo, no presente documento e sem limitação, sílicas comercialmente disponíveis junto a PPG Industries sob a marca Hi-Sil com designações 210, 243, etc.; sílicas disponíveis junto a Rhodia, com, por exemplo, designações de Z1165MP e Z165GR e sílicas disponíveis junto a Degussa AG com, por exemplo, designações VN2 e VN3, etc.

[044] A composição de borracha vulcanizável pode incluir de cerca de 5 a

cerca de 50 phr de negro-de-fumo. Os negros-de-fumo comumente empregados podem ser usados como uma carga convencional. Exemplos representativos desses negros-de-fumo incluem N110, N121, N134, N220, N231, N234, N242, N293, N299, 5315, N326, N330, M332, N339, N343, N347, N351, N358, N375, N539, N550, N582, N630, N642, N650, N683, N754, N762, N765, N774, N787, N907, N908, N990 e N991. Esses negros-de-fumo têm absorções de iodo variando de 9 a 145 g/kg e número de DBP variando de 34 a 150 cm.sup.3/100 g.

[045] A formulação de borracha também pode ser carregada com um negro-de-fumo tratado superficialmente. Esse negro-de-fumo tratado superficialmente pode ser tratado com peróxido ou ozônio que resulta em oxidação da superfície do negro-de-fumo com funcionalidades polares contendo oxigênio. Esse negro-de-fumo tratado superficialmente será descrito em maiores detalhes na Publicação de Patente nº U.S. 2013/0046064. Os ensinamentos da Publicação de Patente nº U.S. 2013/0046064 se encontram incorporados no presente documento a título de referência.

[046] A composição de borracha vulcanizável pode incluir tanto sílica como negro-de-fumo em uma concentração combinada de cerca de 50 a cerca de 150 phr, em qualquer razão ponderal entre sílica e negro-de-fumo. Em uma modalidade, a composição de borracha vulcanizável inclui tanto sílica como negro-de-fumo aproximadamente nas mesmas proporções ponderais, isto é, uma razão ponderal de cerca de 1:1. Outras cargas podem ser usadas nas composições de borracha estendidas em óleo modificado de resina tais como cargas de particulado, incluindo polietileno de peso molecular ultra alto (UHMWPE), géis poliméricos particulados, tais como aqueles revelados na Patente nº U.S. 6.242.534; Patente nº U.S. 6.207.757; Patente nº U.S. 6.133.364; Patente nº U.S. 6.372.857; Patente nº U.S. 5.395.891; ou Patente nº U.S. 6.127.488, e carga de compósito de amido plasticizado, tal como aquela revelada na Patente nº U.S. 5.672.639. Os ensinamentos da Patente nº U.S. 6.242.534; Patente nº U.S. 6.207.757; Patente nº U.S. 6.133.364; Patente nº U.S.

6.372.857; Patente nº U.S. 5.395.891; Patente nº U.S. 6.127.488, e Patente nº U.S. 5.672.639 se encontram incorporados a título de referência.

[047] As formulações de borracha modificadas desta invenção podem conter, ainda, um composto de organossilício contendo enxofre convencional. Exemplos de compostos de organossilício contendo enxofre adequados que podem ser usados de acordo com a presente invenção incluem: 3,3'-bis(trimetoxisililpropil)dissulfeto, 3,3'-bis(trietoxisililpropil)dissulfeto, 3,3'-bis(trietoxisililpropil)tetrassulfeto, 3,3'-bis(trietoxisililpropil)octassulfeto, 3,3'-bis(trimetoxisililpropil)tetrassulfeto, 2,2'-bis(trietoxisililetil)tetrassulfeto, 3,3'-bis(trimetoxisililpropil)trissulfeto, 3,3'-bis(trietoxisililpropil)trissulfeto, 3,3'-bis(tributoxisililpropil)dissulfeto, 3,3'-bis(trimetoxisililpropil)hexassulfeto, 3,3'-bis(trimetoxisililpropil)octassulfeto, 3,3'-bis(trioctoxisililpropil)tetrassulfeto, 3,3'-bis(trioxisililpropil)dissulfeto, 3,3'-bis(tri-2"-etilexoxisililpropil)trissulfeto, 3,3'-bis(triisooctoxisililpropil)tetrassulfeto, 3,3'-bis(tri-t-butoxisililpropil)dissulfeto, 2,2'-bis(metoxi dietoxi silil etil)tetrassulfeto, 2,2'-bis(tripropoxisililetil)pentassulfeto, 3,3'-bis(triclonexoxisililpropil)tetrassulfeto, 3,3'-bis(triciclopentoxisililpropil)trissulfeto, 2,2'-bis(tri-2"-metilcicloexoxisililetil)tetrassulfeto, bis(trimetoxisililmetil)tetrassulfeto, 3-metoxi etoxi propoxisilil 3'-dietoxibutoxisililpropiltetrassulfeto, 2,2'-bis(dimetil metoxisililetil)dissulfeto, 2,2'-bis(dimetil sec.butoxisililetil)trissulfeto, 3,3'-bis(metil butiletoxosililpropil)tetrassulfeto, 3,3'-bis(di t-butilmetoxisililpropil)tetrassulfeto, 2,2'-bis(fenil metil metoxisililetil)trissulfeto, 3,3'-bis(difenil isopropoxisililpropil)tetrassulfeto, 3,3'-bis(difenil cicloexoxisililpropil)dissulfeto, 3,3'-bis(dimetil etilmercap layertosililpropil)tetrassulfeto, 2,2'-bis(metil dimetoxisililetil)trissulfeto, 2,2'-bis(metil etoxipropoxisililetil)tetrassulfeto, 3,3'-bis(dietil metoxisililpropil)tetrassulfeto, 3,3'-bis(etil di-sec. butoxisililpropil)dissulfeto, 3,3'-bis(propil dietoxisililpropil)dissulfeto, 3,3'-bis(butil dimetoxisililpropil)trissulfeto, 3,3'-bis(fenil dimetoxisililpropil)tetrassulfeto, 3-fenil etoxibutoxisilil 3'-trimetoxisililpropil tetrassulfeto, 4,4'-

bis(trimetoxisililbutil)tetrassulfeto, 6,6'-bis(trietoxisililexil)tetrassulfeto, 12,12'-bis(triisopropoxisilil dodecil)dissulfeto, 18,18'-bis(trimetoxisililoctadecil)tetrassulfeto, 18,18'-bis(tripropoxisililoctadecenil)tetrassulfeto, 4,4'-bis(trimetoxisilil-buten-2-il)tetrassulfeto, 4,4'-bis(trimetoxisililcicloexileno)tetrassulfeto, 5,5'-bis(dimetoximetilsililpentil)trissulfeto, 3,3'-bis(trimetoxisilil-2-metilpropil)tetrassulfeto, 3,3'-bis(dimetoxifenilsilil-2-metilpropil)dissulfeto.

[048] Os compostos de organossilício contendo enxofre preferenciais são os 3,3'-bis(trimetoxi ou trietoxi sililpropil)sulfetos. Os compostos mais preferenciais são 3,3'-bis(trietoxisililpropil)dissulfeto e 3,3'-bis(trietoxisililpropil)tetrassulfeto.

[049] Em outra modalidade, os compostos de organossilício contendo enxofre adequados incluem compostos revelados na Patente nº U.S. 6.608.125. Em uma modalidade, os compostos de organossilício contendo enxofre incluem 3-(octanoiltio)-1-propiltriatoxissilano,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{C}(=\text{O})-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ , que se encontra comercialmente disponível como NXT-Z™ junto a Momentive Performance Materials.

[050] Em outra modalidade, os compostos de organossilício contendo enxofre adequados incluem compostos revelados na Publicação U.S. 2006/0041063. Em uma modalidade, os compostos de organossilício contendo enxofre incluem o produto de reação de diol à base de hidrocarboneto (por exemplo., 2-metil-1,3-propanodiol) com S-[3-(trietoxisilil)propil]tiooctanoato. Em uma modalidade, o composto de organossilício contendo enxofre é NXT-Z™ disponível junto a Momentive Performance Materials. Em outra modalidade, os compostos de organossilício contendo enxofre adequados incluem aqueles revelados na Publicação de Patente U.S. 2003/0130535. Em uma modalidade, o composto de organossilício contendo enxofre é Si-363 disponível junto a Degussa.

[051] Os indivíduos versados na técnica compreendem prontamente que a composição de borracha seria composta por métodos genericamente conhecidos na

técnica de composição de borracha, como misturar as várias borrachas constituintes vulcanizáveis por enxofre com vários materiais aditivos comumente usados como, por exemplo, doadores de enxofre, auxiliares de cura, tais como ativadores e retardadores e aditivos de processamento, cargas, pigmentos, ácido graxo, óxido de zinco, ceras, antioxidantes e antiozonantes e agentes de peptização. Conforme conhecido pelos indivíduos versados na técnica, dependendo do uso pretendido do material vulcanizável por enxofre e vulcanizado por enxofre (borrachas), os aditivos supramencionados são selecionados e comumente usados em proporções convencionais. Exemplos representativos de doadores de enxofre incluem enxofre elementar (livre de enxofre), um dissulfeto de amina, polissulfeto polimérico e adutos de olefina de enxofre. De preferência, o agente de vulcanização de enxofre é enxofre elementar. O agente de vulcanização de enxofre pode ser usado em uma quantidade variando de 0,5 a 8 phr, com uma faixa de 1,5 a 6 phr sendo preferencial. Quantidades típicas de antioxidantes compreendem cerca de 1 a cerca de 5 phr. Antioxidantes representativos podem ser, por exemplo, difenil-p-fenilenodiamina e outros, como, por exemplo, aqueles revelados em *The Vanderbilt Rubber Handbook* (1978), páginas 344 a 346. As proporções totais de antiozonantes compreendem cerca de 1 a 5 phr. Proporções típicas de ácidos graxos, caso usados, que podem incluir ácido esteárico compreendem cerca de 0,5 a cerca de 3 phr. Proporções típicas de óxido de zinco compreendem cerca de 2 a cerca de 5 phr. Proporções típicas de ceras compreendem cerca de 1 a cerca de 5 phr. Geralmente, ceras microcristalinas são usadas. Proporções típicas de peptizantes compreendem de cerca de 0,1 a cerca de 1 phr. Peptizantes típicos podem ser, por exemplo, pentaclorotiofenol e dibenzamidodifenil dissulfeto.

[052] Os aceleradores são usados para controlar o tempo e/ou temperatura necessários para vulcanização e aperfeiçoar as propriedades do vulcanizado. Em uma modalidade, um sistema de acelerador único pode ser usado, isto é, acelerador

primário. O acelerador primário pode ser usado em proporções totais variando de cerca de 0,5 a cerca de 4, de preferência, cerca de 0,8 a cerca de 1,5, phr. Em outra modalidade, combinações de um acelerador primário e um acelerador secundário podem ser usadas com o acelerador secundário sendo usado em proporções menores, como de cerca de 0,05 a cerca de 3 phr, a fim de ativar e aperfeiçoar as propriedades do vulcanizado. Pode-se esperar que combinações desses aceleradores produzam um efeito sinérgico nas propriedades finais e sejam de alguma forma melhores que aqueles produzidos pelo uso de um acelerador solzinho. Além disso, aceleradores de ação retardada podem ser usados que não sejam afetados por temperaturas de processamento normal, mas produzam uma cura satisfatória em temperaturas de vulcanização ordinárias. Os retardadores de vulcanização também podem ser usados. Tipos adequados de aceleradores que podem ser usados na presente invenção são aminas, dissulfetos, guanidinas, tioureais, tiazolas, tiuramas, sulfenamidas, ditiocarbamatos e xantatos. De preferência, o acelerador primário é uma sulfenamida. Se um segundo acelerador for usado, o acelerador secundário é, de preferência, guanidina, ditiocarbamato ou composto de tiurama.

[053] A mistura da composição de borracha pode ser realizada por métodos conhecidos pelos versados na técnica de mistura de borracha. Por exemplo, os ingredientes são tipicamente misturados em pelo menos dois estágios, isto é, pelo menos um estágio não produtivo seguido por um estágio de mistura produtivo. Os curativos finais incluindo agentes de vulcanização por enxofre são tipicamente misturados no estágio final que é convencionalmente denominado como o estágio de mistura “produtivo” no qual a mistura tipicamente ocorre em uma temperatura, ou temperatura final, menor que a temperatura de mistura em relação aos estágios de mistura não produtivos precedentes. Os termos estágios de mistura “não produtivos” e “produtivos” são bem conhecidos pelos indivíduos versados na técnica de mistura de borracha. A composição de borracha pode ser submetida a uma etapa

termomecânica. Em geral, a etapa de mistura termomecânica compreende um trabalho mecânico em um misturador ou extrusora por um período de tempo adequado a fim de produzir uma temperatura de borracha entre 140°C e 190°C. A duração apropriada do trabalho termomecânico varia como uma função das condições de operação, e do volume e natureza dos componentes. Por exemplo, o trabalho termomecânico pode ser de 1 a 20 minutos.

[054] A formulação de borrachas modificada por óleo de triglicerídeo sililado desta invenção pode ser utilizada na fabricação de uma ampla variedade de produtos, tais como pneus, correias de transmissão de potência, esteiras transportadoras, lagartas, molas a ar, polímeros de modificação de asfalto, adesivos, solas de calçados, limpadores de para-brisas, bolas de boliche, bolas de golfe, palmilhas absorvedoras de energia, e similares. Essas borrachas modificadas por resina podem ser incorporadas em uma série de componentes de pneu. Por exemplo, as borrachas estendidas com óleo modificado por resina desta invenção podem ser utilizadas em bandas de rodagem de pneus (incluindo a camada externa de banda de rodagem e a camada interna de banda de rodagem) e paredes laterais de pneus. Elas também podem ser empregadas no vértice do pneu, forro, inserto de parede lateral, formulações de revestimento para fios e forros interno.

[055] O pneu pneumático da presente invenção pode ser um pneu de corrida, pneu de carro de passeio, pneu de aeronave, agrícola, estaleiro, fora-de-estrada, pneu de caminhão, e similares. Em geral, o pneu será um pneu de carro de passeio ou de caminhão. O pneu também pode ser radial ou propensão, com um radial sendo preferencial.

[056] A vulcanização do pneu pneumático da presente invenção é genericamente realizada em temperaturas convencionais variando de cerca de 100°C a 200°C. De preferência, a vulcanização é conduzida em temperaturas variando de cerca de 110°C a 180°C. Qualquer um dos processos de vulcanização usual pode ser

usado como aquecimento em uma prensa ou molde, aquecimento com vapor superaquecido ou ar quente. Esses pneus podem ser construídos, conformados, moldados e curados por vários métodos que sejam conhecidos e serão prontamente aparentes aos indivíduos versados nessa técnica.

[057] A borracha que é modificada de acordo com esta invenção também pode ser estendida com óleo. A composição oleosa usada na extensão com óleo da borracha tipicamente será empregada em um nível que esteja dentro da faixa de cerca de 5 phr a 100 phr (partes por 100 partes de borracha em peso). Em outras palavras, de cerca de 5 phr a cerca de 100 phr da composição oleosa serão adicionados ao cimento de borracha (no caso de polímeros de solução) ou à emulsão de borracha (no caso de polímeros de emulsão). Na maioria dos casos, a composição oleosa será adicionada em um nível que esteja na faixa de 6 phr a 80 phr. Em muitos casos, a composição oleosa será adicionada em um nível que esteja na faixa de 8 phr a 60 phr. A composição oleosa será, de preferência, adicionada em um nível que esteja na faixa de 10 phr a 40 phr.

[058] O óleo usado na produção da borracha estendida oleosa pode ser um óleo à base de petróleo, tal como um óleo altamente aromático, um óleo aromático, um óleo naftênico, um óleo parafínico, ou uma mistura dos mesmos. O óleo à base de petróleo utilizado pode ser do Tipo 101, Tipo 102, Tipo 103 ou Tipo 104 conforme delineado pela Designação ASTM D2226 ou uma mistura dos mesmos. Óleos de PCA baixo, tais como MES, TDAE, e óleos naftênicos pesados também podem ser usados. Óleos de PCA baixo adequados incluem, mas não se limitam a, solvatos de extração suave (MES), extratos aromáticos de destilado tratado (TDAE), e óleos naftênicos pesados conforme são conhecidos na técnica e adicionalmente descritos na Patente nº U.S. 5.504.135, Patente nº U.S. 6.103.808, Patente nº U.S. 6.399.697, Patente nº U.S. 6.410.816, Patente nº U.S. 6.248.929, Patente nº U.S. 6.146.520, Publicação de Patente nº U.S. 2001/00023307, Publicação de Patente nº U.S. 2002/0000280,

Publicação de Patente nº U.S. 2002/0045697, Publicação de Patente nº U.S. 2001/0007049, EP0839891, JP2002097369, e ES2122917 que se encontram incorporados ao presente documento a título de referência para o propósito de revelar óleos adequados. Em geral, óleos adequados incluem óleos de PCA baixo e incluem aqueles tendo uma temperatura de transição vítrea Tg em uma faixa de cerca de -40°C a cerca de -80°C, óleos de MES geralmente têm uma Tg em uma faixa de cerca de -57°C a cerca de -63°C, óleos de TDAE geralmente têm uma Tg em uma faixa de cerca de -44°C a cerca de -50°C, óleos naftênicos pesados geralmente têm uma Tg em uma faixa de cerca de -42°C a cerca de -48°C. Uma medição adequada para Tg de óleos de TDAE é DSC de acordo com ASTM E1356, ou equivalente ao mesmo.

[059] Óleos de PCA baixo adequados incluem aqueles tendo um teor aromático policíclico menor que 3 por cento, em peso, conforme determinado pelo método IP346. Os procedimentos para o método IP346 podem ser encontrados em Standard Methods for Analysis & Testing of Petroleum and Related Products and British Standard 2000 Partes, 2003, 62ª edição, publicado pelo Institute of Petroleum, Reino Unido. Em uma modalidade, os óleos de PCA baixo podem ser MES, TDAE ou tipos naftênicos pesados tendo características conforme identificado na tabela a seguir:

	MES	TDAE	Naftênico pesado
Aromáticos	11% a 17%	25% a 30%	11% a 17%
Gravidade específica @15°C	0,895-0,925 kg/l	0,930-0,960 kg/l	0,920-0,950 kg/l
Viscosidade @40°C	150-230 cSt	370-430 cSt	350-820
Viscosidade @100°C	13-17 cSt	16-22 cSt	17-33 cSt
Índice de refração	1,495-1,510	1,520-1,540	1,500-1,520
Inflexão de Tg	-60°C ± 3°C	-47°C ± 3°C	-45°C ± 3°C
Ponto de anilina	85°C-100°C		
Ponto de despejamento	0°C máximo	30°C máximo	0°C máximo
DMSO [IP 346]	<2,9%	<2,9%	<2,9%
Ponto de fulgor	>220°C	>240°C	>240°C

[060] Em uma modalidade, os óleos de PCA baixo podem ser de um tipo MES que seja uma combinação complexa de hidrocarbonetos predominantemente compostos por hidrocarbonetos saturados na faixa de C<sub>20</sub> a C<sub>50</sub> obtidos por (1) extração de solvente de destilado de petróleo pesado; ou (2) tratamento de destilado de petróleo pesado com hidrogênio na presença de um catalisador; seguido pela desparafinagem de solvente. Em uma modalidade, os óleos de PCA baixo contêm não mais de 1 mg/kg de benzo(a)pireno, e não mais de 10 mg/kg total dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos a seguir: benzo(a)pireno, benzo(e)pireno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(j)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, dibenzo(a,h)antraceno, e criseno. Óleos de TDAE adequados estão disponíveis como Tudalen SX500 junto a Klaus Dahleke KG, VivaTec 400 e VivaTec 500 junto a H&R Group, e Enerthene 1849 junto a BP, e Extensoil 1996 junto a Repsol. Os óleos podem estar disponíveis como o óleo sozinho ou junto a um elastômero sob a forma de um elastômero estendido.

[061] Na prática desta invenção, prefere-se que o óleo seja um óleo de triglicerídeo, tal como um óleo vegetal. A tabela a seguir lista uma série de óleos de triglicerídeo que podem ser utilizados e mostra teores de saturação aproximada, mono-insaturação e poli-insaturação desses óleos vegetais (óleos de triglicerídeo). Prefere-se que o óleo vegetal usado tenha um valor de iodo menor que 135 e, de preferência, menor que 130.

<u>Óleo vegetal</u>	<u>Saturado</u>	<u>Mono Insaturado</u>	<u>Poli insaturado</u>
Soja	16%	45%	40%
Canola (colza)	7%	63%	28%
Milho	13%	28%	55%
Coco	87%	6%	2%
Semente de algodão	26%	18%	52%
Oliva	14%	73%	11%
Palma	49%	37%	9%
Amendoim	17%	46%	32%
Açafrão	10%	45%	40%
Óleo de soja oleico alto	10%	86%	4%

[062] Sojas geneticamente modificadas também podem ser usadas como a fonte de óleo de soja que é empregada na prática desta invenção. Esse óleo de soja tem um teor de ácido oleico muito maior e, algumas vezes, é referido como óleo de soja de ácido oleico alto (HOSBO). Em qualquer caso, HOSBO tipicamente contém cerca de 74,5% de ácido oleico.

[063] A sílica utilizada nas formulações de borracha desta invenção pode incluir pigmentos siliciosos pirogênicos, pigmentos siliciosos precipitados e sílicas precipitadas altamente dispersíveis, embora as sílicas precipitadas altamente dispersíveis sejam preferenciais. Os pigmentos siliciosos preferencialmente empregados nesta invenção são sílicas precipitadas como, por exemplo, aquelas obtidas pela acidificação de um silicato solúvel, por exemplo, silicato de sódio. Via de regra, a sílica terá um tamanho médio de partícula que esteja na faixa de cerca de 4 nm a 120 nm, e, de preferência, terá um tamanho de partícula que esteja na faixa de 7 nm a 60 nm. Essas sílicas podem ser caracterizadas, por exemplo, por terem uma área superficial BET, conforme medido usando gás nitrogênio, de preferência, na faixa de cerca de 40 a cerca de 600, e, mais geralmente, em uma faixa de cerca de 50 a cerca de 300 metros quadrados por grama. De preferência, a sílica terá uma área superficial BET que esteja em uma faixa de cerca de 125 m<sup>2</sup>/g a cerca de 250 m<sup>2</sup>/g. O método BET para medição de área superficial é descrito no Journal of the American Chemical Society, Volume 60, página 304 (1930).

[064] A sílica também pode tipicamente ser caracterizada por ter um valor de absorção de dibutilftalato (DBP) em uma faixa de cerca de 100 a cerca de 400 ml/100 g, e, mais geralmente, cerca de 150 a cerca de 300 ml/100 g. Pode-se esperar que a sílica tenha um tamanho médio de partícula final, por exemplo, na faixa de 0,01 a 0,05 microns conforme determinado pelo microscópio eletrônico, embora as partículas de sílica possam ser ainda menores, ou possivelmente maiores, em dimensão.

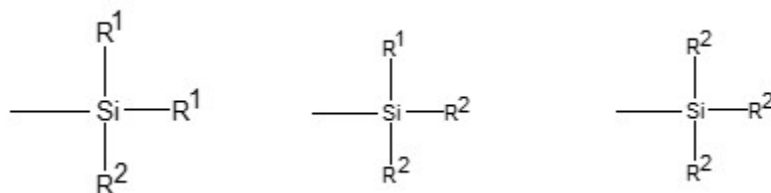
[065] Várias sílicas comercialmente disponíveis podem ser consideradas para

uso na prática desta invenção. Alguns exemplos representativos de sílica que podem ser usados na prática desta invenção incluem, mas não se limitam a, sílicas comercialmente disponíveis junto a PPG Industries sob a marca Hi-Sil, tais como Hi-Sil® 210, Hi-Sil® 233 e Hi-Sil® 243, sílicas comercialmente disponíveis junto a PPG Industries sob a marca Agilon®, tais como Agilon® 400G, Agilon® 454G e Agilon® 458G, sílicas disponíveis junto a Solvay, com, por exemplo, designações de Zeosil®1085Gr, Zeosil®1115MP, Zeosil®1165MP, Zeosil® Premium e ZHRS®1200MP, e sílicas disponíveis junto a Evonik Industries com, por exemplo, designações Ultrasil® 5000GR, Ultrasil® 7000GR, Ultrasil® VN2, Ultrasil® VN3 e BV9000GR, e sílicas disponíveis junto a Huber Engineered Materials com, por exemplo, designações de Zeopol® 8745 e Zeopol® 8755LS.

[066] O agente de acoplamento de sílica será tipicamente um composto de fórmula:



em que Z é selecionado a partir do grupo que consiste em:



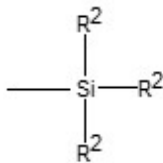
em que R<sup>1</sup> é um grupo alquila contendo de 1 a 4 átomos de carbono, um grupo cicloexila, ou um grupo fenila; em que R<sup>2</sup> é um grupo alcóxi contendo de 1 a 8 átomos de carbono, ou um grupo cicloalcóxi contendo de 5 a 8 átomos de carbono; em que

Alk é um hidrocarboneto divalente de 1 a 18 átomos de carbono e em que n representa um número inteiro de 2 a 8. Os mercaptossilanos e mercaptossilanos bloqueados que podem ser usados na prática desta invenção são descritos na Publicação de Patente Internacional nº WO 2006/076670. Os ensinamentos do documento WO 2006/076670 se encontram incorporados ao presente documento a título de referência para o propósito de descrever mercaptossilanos específicos e mercaptossilanos bloqueados que podem ser usados na prática desta invenção. Os ensinamentos do documento WO 03091314 também se encontram incorporados ao presente documento a título de referência para o propósito de descrever silanos específicos que podem ser utilizados na prática desta invenção que emitem baixos níveis de compostos orgânicos voláteis ou nenhum composto orgânico volátil.

[067] Exemplos específicos de compostos de organossilício contendo enxofre que podem ser usados como o agente de acoplamento de sílica de acordo com a presente invenção incluem: 3,3'-bis(trimetoxisililpropil) dissulfeto, 3,3'-bis(trietoxisililpropil) tetrassulfeto, 3,3'-bis(trietoxisililpropil) octassulfeto, 3,3'-bis(trimetoxisililpropil) tetrassulfeto, 2,2'-bis(trietoxisililetil) tetrassulfeto, 3,3'-bis(trimetoxisililpropil) trissulfeto, 3,3'-bis(trietoxisililpropil) trissulfeto, 3,3'-bis(tributoxisililpropil) dissulfeto, 3,3'-bis(trimetoxisililpropil) hexassulfeto, 3,3'-bis(trimetoxisililpropil) octassulfeto, 3,3'-bis(trioctoxisililpropil) tetrassulfeto, 3,3'-bis(triexoxisililpropil) dissulfeto, 3,3'-bis(tri-2"-etilexoxisililpropil) trissulfeto, 3,3'-bis(triisooctoxisililpropil) tetrassulfeto, 3,3'-bis(tri-t-butoxisililpropil) dissulfeto, 2,2'-bis(metoxi dietoxi silil etil) tetrassulfeto, 2,2'-bis(tripropoxisililetil) pentassulfeto, 3,3'-bis(triclonexoxisililpropil) tetrassulfeto, 3,3'-bis(triclopentoxisililpropil) trissulfeto, 2,2'-bis(tri-2"-metilciclohexoxisililetil) tetrassulfeto, bis(trimetoxisililmetil) tetrassulfeto, 3-metoxi etoxi propoxisilil 3'-dietoxibutoxi-sililpropiltetrassulfeto, 2,2'-bis(dimetil metoxisililetil) dissulfeto, 2,2'-bis(dimetil sec.butoxisililetil) trissulfeto, 3,3'-bis(metil butiletoxisililpropil) tetrassulfeto, 3,3'-bis(di t-butilmetoxisililpropil) tetrassulfeto, 2,2'-

bis(fenil metil metoxisililetil) trissulfeto, 3,3'-bis(difenil isopropoxisililpropil) tetrassulfeto, 3,3'-bis(difenil cicloexoxisililpropil) dissulfeto, 3,3'-bis(dimetil etilmercaptosililpropil) tetrassulfeto, 2,2'-bis(metil dimetoxisililetil) trissulfeto, 2,2'-bis(metil etoxipropoxisililetil) tetrassulfeto, 3,3'-bis(dietil metoxisililpropil) tetrassulfeto, 3,3'-bis(etil di-sec.butoxisililpropil) dissulfeto, 3,3'-bis(propil dietoxisililpropil) dissulfeto, 3,3'-bis(butil dimetoxisililpropil) trissulfeto, 3,3'-bis(fenil dimetoxisililpropil) tetrassulfeto, 3-fenil etoxibutoxisilil 3'-trimetoxisililpropil tetrassulfeto, 4,4'-bis(trimetoxisililbutil) tetrassulfeto, 6,6'-bis(trietoxisililexil) tetrassulfeto, 12,12'-bis(triisopropoxisilil dodecil) dissulfeto, 18,18'-bis(trimetoxisililoctadecil) tetrassulfeto, 18,18'-bis(tripropoxisililoctadecenil) tetrassulfeto, 4,4'-bis(trimetoxisilil-buten-2-il) tetrassulfeto, 4,4'-bis(trimetoxisililcicloexileno) tetrassulfeto, 5,5'-bis(dimetoximetilsililpentil) trissulfeto, 3,3'-bis(trimetoxisilil-2-metilpropil) tetrassulfeto, 3,3'-bis(dimetoxifenilsilil-2-metilpropil) dissulfeto, (3-Mercaptopropil)trimetoxisilano, (3-Mercaptopropil)trietoxisilano e 3-(Trietoxisilil)propil thiooctanoato.

[068] Os compostos de organossilício contendo enxofre preferenciais são os 3,3'-bis(trimetoxi ou trietoxi sililpropil) sulfetos. O composto mais preferencial é 3,3'-bis(trietoxisililpropil) tetrassulfeto. Portanto, em relação à fórmula I, Z é, de preferência,



em que R<sup>2</sup> é um alcóxi de 2 a 4 átomos de carbono, com 2 átomos de carbono sendo particularmente preferenciais; Alk é um hidrocarboneto divalente de 2 a 4 átomos de carbono com 3 átomos de carbono sendo particularmente preferenciais; e n é um número inteiro de 3 a 5 com 4 sendo particularmente preferencial.

[069] A proporção do agente de acoplamento de sílica que deve ser incorporada nas composições elastoméricas desta invenção irá variar dependendo do

nível das cargas siliciosas que são incluídas na composição borrachosa. Em termos gerais, a proporção do agente de acoplamento de sílica usado irá variar de cerca de 0,01 a cerca de 15 partes em peso por cem partes em peso das cargas siliciosas. De preferência, a proporção de agente de acoplamento de sílica utilizada irá variar de cerca de 1 a cerca de 12 partes em peso por cem partes em peso das cargas siliciosas. De preferência, a proporção do agente de acoplamento de sílica utilizada irá variar de cerca de 2 a cerca de 10 partes em peso por cem partes em peso das cargas siliciosas. Com mais preferência, a proporção do agente de acoplamento de sílica incluída nas composições elastoméricas desta invenção irá variar de cerca de 6 a cerca de 10 partes em peso por cem partes em peso das cargas siliciosas.

[070] As composições borrachosas desta invenção podem ser compostas utilizando-se ingredientes convencionais e técnicas padrão. Por exemplo, as composições elastoméricas desta invenção tipicamente serão misturadas com negro-de-fumo, enxofre, cargas adicionais, acelerômetros, óleos, ceras, agentes inibidores de cura prematura, e auxiliares de processamento além da fibra de sílica de reforço.

[071] Na maioria dos casos, as composições elastoméricas desta invenção serão compostas com enxofre e/ou um composto contendo enxofre, pelo menos uma carga, pelo menos um acelerador, pelo menos um antidegradante, pelo menos um óleo de processamento, óxido de zinco, opcionalmente uma resina de hidrocarboneto, opcionalmente uma resina de reforço, opcionalmente um ou mais ácidos graxos, opcionalmente um peptizador e opcionalmente um ou mais agentes inibidores de cura prematura. Essas composições elastoméricas normalmente conterão de cerca de 0,5 a 5 phr (partes por cem partes de borracha em peso) de enxofre e/ou um composto contendo enxofre com 1 phr a 2,5 phr sendo preferencias. Pode ser desejável utilizar enxofre insolúvel em casos onde proliferação é um problema.

[072] Normalmente, a proporção total de cargas utilizadas nas mesclas elastoméricas desta invenção estará na faixa de 5 phr a 160 phr. Em formulações de

banda de rodagem de pneus para carros de passeio, as cargas estarão tipicamente presentes em um nível dentro da faixa de 20 phr a 140 phr, sendo essa preferencial para essas mesclas para conter de cargas de 40 phr a 120 phr, e com essa sendo a mais preferencial em algumas aplicações para as cargas estarem presentes em um nível dentro da faixa de 60 phr a 120 phr. Conforme explicado, a carga pode ser composta somente pela carga de sílica de reforço. No entanto, na maioria dos casos pelo menos algum negro-de-fumo será utilizado nessas composições elastoméricas. Se negro-de-fumo também estiver presente, a proporção e tipo de negro-de-fumo, se usado, podem variar. Em termos gerais, a proporção de negro-de-fumo irá variar de cerca de 1 phr a cerca de 80 phr. De preferência, a proporção de negro-de-fumo irá variar de cerca de 3 phr a cerca de 50 phr.

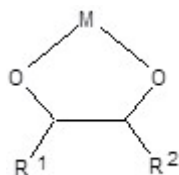
[073] Na fabricação de alguns produtos, cargas sem reforço e cargas de semi-reforço podem ser incluídas na formulação de borracha como um extensor. Alguns exemplos representativos dessas cargas sem reforço e cargas de semi-reforço incluem argila, talco, lignina, terra diatomácea, carbonato de cálcio, dióxido de titânio, triidrato de alumínio, e similares. Amido também pode ser incluído para atingir bons resultados em alguns casos. Em qualquer caso, a mescla incluirá normalmente de 0,1 a 2,5 phr de pelo menos um acelerador com 0,2 phr a 1,5 phr sendo preferencial. Antidegradantes, tais como antioxidantes e antiozonantes, serão genericamente incluídos nas mesclas borrachosas desta invenção em proporções variando de 0,25 phr a 10 phr com proporções na faixa de 1 phr a 5 phr sendo preferenciais. Óleos de processamento podem ser incluídos na mescla para aperfeiçoar o processamento e reduzir o módulo de composto embora algumas mesclas, especialmente aquelas baseadas em borracha natural, possam não conter nenhum óleo de processamento. Os óleos de processamento, quando presentes, estarão genericamente incluídos na mescla em proporções variando de 2 phr a 100 phr com proporções variando de 5 phr a 50 phr sendo preferenciais. Óxido de zinco pode ser incluído na mescla como um

ativador de cura, mas, em alguns casos, pode não estar presente. Óxido de zinco, quando presente, será normalmente incluído nas mesclas de 0,5 phr a 10 phr de óxido de zinco com 1 a 5 phr sendo preferencial. Essas mesclas podem opcionalmente conter até cerca de 15 phr de resinas de hidrocarboneto, até cerca de 10 phr de resinas de reforço, até cerca de 10 phr de ácidos graxos, até cerca de 10 phr de auxiliar de processamento, até cerca de 2,5 phr de peptizadores, e até cerca de 1 phr de agentes inibidores de cura prematura.

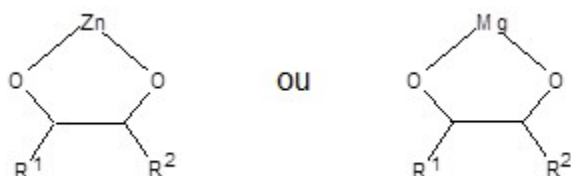
[074] Exemplos de auxiliares de processamento que sejam adequados para esse propósito são: ácidos graxos, álcoois graxos, aminas graxas, amidas graxas, ésteres graxos, sais de metal ácido graxo, poliois, polietileno glicóis, polipropileno glicóis e ceras de hidrocarboneto naturais ou sintéticas e combinações e mesclas dos mesmos.

[075] Exemplos de resinas de hidrocarboneto que sejam adequadas para esse propósito são: asfalto, betume, resinas de indeno-coumarona, resinas C9, resinas C5, resinas C5/C9, resinas de hidrocarboneto alquiladas, resinas de petróleo aromático, resinas de estireno, resinas de alfa-metil-estireno, resinas copoliméricas de estireno-alfa-metil-estireno, resinas taquificantes fenólicas, resinas de dicitlopentadieno (DCPD), resinas terpeno, resinas de polibuteno, ácidos de rosina, ésteres de rosina, resinas de rosina dimerizada e combinações e mesclas dos mesmos, etc. Por exemplo, e sem limitação, vide a Patente U.S. 6.525.133, Patente U.S. 6.242.523, Patente U.S. 6.221.953, e Patente U.S. 5.901.766.

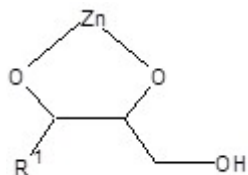
[076] Os aditivos de composição de sílica descritos na Patente U.S. 10.087.306 também podem ser incluídos nas formulações de borracha modificadas por óleo de triglicerídeo sililado desta invenção. Esses aditivos de composição de sílica têm a fórmula estrutural:



em que M representa um metal divalente, e em que R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> podem ser iguais ou diferentes e são selecionados a partir do grupo que consiste em átomos de hidrogênio, grupos alquila, grupos alquilenos, grupos alquila ou alquilenos hidroxila substituídos, grupos alquila ou alquilenos amina substituídos e grupos alquila ou alquilenos tiol substituídos. Na maioria dos casos, M será selecionado a partir do grupo que consiste em zinco, cálcio e magnésio. Por exemplo, R<sup>1</sup> pode representar um átomo de hidrogênio e R<sup>2</sup> pode representar um grupo alquila contendo de 1 a 20 átomos de carbono. Alternativamente, R<sup>1</sup> pode representar um átomo de hidrogênio e R<sup>2</sup> pode representar um grupo alquila contendo de 6 a 18 átomos de carbono. No caso de M ser zinco ou magnésio, o aditivo de composição de sílica pode ter a fórmula estrutural:



em que R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> podem ser iguais ou diferentes e são selecionados a partir do grupo que consiste em átomos de hidrogênio, grupos alquila, grupos alquilenos, grupos alquila ou alquilenos hidroxila substituídos, grupos alquila ou alquilenos amina substituídos e grupos alquila ou alquilenos tiol substituídos. Por exemplo, o aditivo de composição de sílica pode ser glicerolato de zinco, glicerolato de cálcio ou glicerolato de magnésio. Glicerolato de zinco tem a fórmula estrutural:



em que R<sup>1</sup> representa um átomo de hidrogênio.

[077] Esses aditivos de composição de sílica podem ser misturados em uma formulação de borracha desejada utilizando qualquer procedimento convencional que resulta em uma mistura vigorosa para atingir qualquer formulação essencialmente homogênea. Por exemplo, o aditivo de composição de sílica pode ser blindado na formulação de borracha com um misturador de Banbury, um misturador em moinho, uma extrusora, um misturador contínuo, vários tipos adicionais de misturadores internos e similares. Em algumas modalidades desta invenção, o aditivo de composição de sílica pode ser introduzido no polímero borrachoso como um lote principal. Por exemplo, o aditivo de composição de sílica pode ser pré-mesclado em qualquer polímero borrachoso desejado, carga, auxiliar de processamento, resina de hidrocarboneto, óleo de processamento ou combinações dos mesmos. O aditivo de composição de sílica pode ser blindado no polímero borrachoso durante o estágio de mistura não produtivo ou produtivo utilizado na preparação da formulação de borracha. No entanto, para maximizar o tempo de mistura e atingir a melhor dispersão possível, é tipicamente vantajoso adicionar o aditivo de composição de sílica durante o estágio de mistura não produtivo utilizado na fabricação da formulação de borracha. Os ensinamentos da Patente U.S. 10.087.306 se encontram incorporados ao presente documento a título de referência para o propósito de descrever esses aditivos de composição de sílica e seus usos em formulações de borracha.

[078] A presente invenção é ilustrada pelos exemplos a seguir que servem meramente para o propósito de ilustração e não devem ser considerados limitantes ao escopo da invenção ou da maneira na qual a mesma pode ser praticada. Exceto onde especificamente indicado em contrário, partes e porcentagens são dadas em peso.

### EXEMPLOS

[079] Um reator de UV de vidro foi usado para reações fotocatalíticas de tioleno. O reator foi equipado com um poço com iluminação interna encamisado resfriado

à água. A fonte de luz era uma lâmpada a valor de Hg com pressão de meio. A lâmpada de Hg foi equipada com um Pyrex Absorp Sleeve para eliminar comprimentos de onda inferiores a ~300 nm. Todas as estruturas de produto e graus de funcionalização foram confirmados por espectroscopia RMN 1H e 13C.

#### Exemplo 1: Síntese de HOSBO-MPTES

[080] Óleo de soja oleico alto (HOSBO) (200 g, 0,227 mol), 3-mercaptoproiltriétoxissilano (MPTES) (3 eq, 164,9 mL, 0,682 mol), e fotoiniciador 1173 (2-hidroxi-2-metilpropiofenona; 2%, em peso, 3,6 mL) foram adicionados ao reator de UV puro. A mistura de reação foi agitada com iluminação interna em temperatura ambiente por 3 horas. Após esse período, uma análise de RMN 1H mostrou que 91% das olefinas foram tioladas. Quando desejado, HOSBO-MPTES poderia ser purificado removendo-se 1173 e qualquer 3-mercaptoproiltriétoxissilano não reagido sob vácuo. Essa mistura de reação é ilustrada na Figura 1.

[081] O 3-mercaptoproiltriétoxissilano e 2-hidroxi-2-metilpropiofenona podem ser opcionalmente removidos do óleo de triglicerídeo sililado por destilação ou por outros meios apropriados. No entanto, pode ser vantajoso simplesmente deixar o 3-mercaptoproiltriétoxissilano residual no óleo de triglicerídeo sililado recuperado, sendo que nesse caso o mesmo atuará como um agente de acoplamento conforme conhecido na técnica anterior. Os indivíduos versados na técnica de composição de borracha ajustarão o nível do agente de acoplamento e/ou curativos utilizados para atingir propriedades de borracha curadas desejadas.

#### Exemplo 2: Síntese de HOSBO-MPTES (99% de teor de olefina funcionalizada)

[082] Procedimento A: Óleo de soja oleico alto (500 g, 0,569 mol), 3-mercaptoproiltriétoxissilano (3 eq, 412 mL, 1,706 mol), e 1173 (2-hidroxi-2-metilpropiofenona; 2%, em peso, 9 mL) foram adicionados ao reator de UV puro. A mistura de reação foi agitada com iluminação interna em temperatura ambiente por 8

hours. Após esse período, uma análise de RMN 1H mostrou que 99% das olefinas foram tioladas. Quando desejado, HOSBO-MPTES poderia ser purificado removendo-se 1173 e qualquer 3-mercaptoproiltrióxissilano não reagido sob vácuo.

[083] Procedimento B: Óleo de soja oleico alto (500 g, 0,569 mol), 3-mercaptoproiltrióxissilano (3 eq, 412 mL, 1.706 mol), e DMPA (2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona; 2%, em peso, 10 g) foram adicionados ao reator de UV puro. A mistura de reação foi agitada com iluminação interna em temperatura ambiente por 8 hours. Após esse período, uma análise de RMN 1H mostrou que 99% das olefinas foram tioladas. Quando desejado, HOSBO-MPTES poderia ser purificado removendo-se qualquer 3-mercaptoproiltrióxissilano não reagido sob vácuo.

Exemplo 3: Síntese de HOSBO-MPTES (42% de teor de olefina funcionalizada)

[084] Óleo de soja oleico alto (200 g, 0,227 mol), 3-mercaptoproiltrióxissilano (1,83 eq, 100,6 mL, 0,416 mol), e 1173 (2-hidróxi-2-metilpropiofenona; 2%, em peso, 3,6 mL) foram adicionados ao reator de UV puro. A mistura de reação foi agitada com iluminação interna em temperatura ambiente por 5 hours. Após esse período, uma análise de RMN 1H mostrou que 42% das olefinas foram tioladas. Quando desejado, HOSBO-MPTES poderia ser purificado removendo-se 1173 e qualquer 3-mercaptoproiltrióxissilano não reagido sob vácuo.

Exemplo 4: Síntese de HOSBO-MPTES (23% de teor de olefina funcionalizada)

[085] Óleo de soja oleico alto (200 g, 0,227 mol), 3-mercaptoproiltrióxissilano (0,92 eq, 50,4 mL, 0,182 mol), e 1173 (2-hidróxi-2-metilpropiofenona; 2%, em peso, 3,6 mL) foram adicionados ao reator de UV puro. A mistura de reação foi agitada com iluminação interna em temperatura ambiente por 5 hours. Após esse período, uma análise de RMN 1H mostrou que 23% das olefinas foram tioladas. Quando desejado, HOSBO-MPTES poderia ser purificado removendo-se 1173 e qualquer 3-

mercaptoproiltriétoxissilano não reagido sob vácuo.

Exemplo 5: Mistura de compostos de borracha

[086] Derivados de HOSBO-MPTES foram avaliados em composições de borracha de sílica com mesclas poliméricas de estireno-butadieno (SBR)/polibutadieno (PBd). A formulação geral é dada abaixo na Tabela 1. Os compostos de borracha foram misturados em um misturador Haake 360cc, usando 100phr de polímero SBR e PBd, 65phr de sílica, 20phr de óleo, e 8,5 phr de aditivos no primeiro estágio. O estágio não produtivo 1 combinou todos os ingredientes, exceto o enxofre e curativos, e foi misturado por 2 minutos a 160°C. O estágio produtivo final 2 de mistura adicionou 1.5phr de enxofre e 4,25phr de curativos. O estágio produtivo foi misturado por 2 minutos alcançando uma temperatura de aproximadamente 105°C. As amostras foram curadas a 160°C por 20 minutos.

Tabela 1

Estágio 1 – 2min, 160°C	
Ingrediente	Phr
Polímero <sup>1</sup>	100
Sílica <sup>2</sup>	65
Óleo naftênico <sup>3</sup>	6,7-20
HOSBO-MPTES	
Amostra A	0
Amostra B	6,5
Amostra C	13
Amostra D	19,5
Amostra E	0
Amostra F	0
Amostra G	6,7
Amostra H	0
Amostra I	13,3
Amostra J	0
Amostra K	19,5
Amostra L	19,5
Mescla não reagida de HOSBO & MPTES	
Amostra E (HOSBO, MPTES)	10,75, 8,75
Si 266 <sup>4</sup>	0-6,5
Aditivos <sup>5</sup>	8,5

Estágio 2 2min, 110°C	
Enxofre <sup>6</sup>	1,5
Curativos <sup>7</sup>	4,25

[087] Amostras de controle A e F continham 100phr de uma mescla de SBR/PBd 70/30 em peso, 65phr de sílica, 20phr de óleo naftênico, 6,5phr de Si 266, e nenhum derivado de soja-silano.

[088] Amostra de controle E continha 100phr de uma mescla de SBR/PBd 70/30, 65phr de sílica, 20phr de óleo naftênico, sem Si 266, e 19,5phr de uma mescla não reagida de HOSBO e MPTES.

[089] Amostras experimentais B-D continham 100phr de uma mescla de SBR/PBd 70/30, 65phr de sílica, 20phr de óleo naftênico, sem Si 266, e 6,5-19,5phr de HOSBO-MPTES99

[090] Amostra experimental G continha 100phr de uma mescla de SBR/PBd 70/30, 65phr de sílica, 13,3phr de óleo naftênico, 6,5phr de Si 266, e 6,7phr de HOSBO-MPTES99.

<sup>1</sup> 70% Solflex 16S42, um copolímero de butadieno-estireno em solução de vinila de meio com 16 % de estireno ligado e 42% de teor de 1,2-vinila; 30% de Budeno 1207, junto a Goodyear Tire & Rubber Company.

<sup>2</sup> Sílica precipitada junto a Solvay, Zeosil 1165MP™

<sup>3</sup> Fornecido por Cross Oil Refining & Marketing, Cross Corsol 100, óleo de processo naftênico pesado

<sup>4</sup> Si 266® bis-(3-trietoxisililpropil)dissulfeto junto a Evonik Industries

<sup>5</sup> Combinação de ácidos graxos (esteárico, palmítico e oleico), negro-de-fumo junto a Tokai Carbon, e ceras (microcristalina e/oi parafínica)

<sup>6</sup> Enxofre elementar junto a “Siarkopol” Tarnobrzeg Chemical Plants LTD.

<sup>7</sup> Guanidina de difenila e aceleradores de cura de enxofre de sulfenamida

[091] A Tabela 2 mostra um estudo hierárquico inicial usando HOSBO-MPTES99 versus Amostra A de controle e Amostra E de controle negativo.

Tabela 2. Propriedades de composição de borracha, Amostras A-E					
	Controle				Controle
	Amostra A	Amostra B	Amostra C	Amostra D	Amostra E
HOSBO-MPTES99	---	6,5	13	19,5	---
Mistura não reagida de HOSBO & MPTES	---	---	---	---	19,5
Óleo naftênico	20	20	20	20	20
Si 266	6,5	---	---	---	---
G' não curado @0.833 Hz (KPa)	166	143	124	110	308
Tan $\delta$ @ 10% de tensão, 3ª varredura de tensão	0,14	0,15	0,13	0,12	0,18
M300% (MPa)	9,1	4,0	8,8	5,3	4,3
Alongamento em ruptura (%)	460	627	356	479	592

[092] A Tabela 3 mostra um controle comparado a um composto ao qual as propriedades reológicas foram ajustadas para minimizar trocas e maximizar aperfeiçoamentos.

Tabela 3. Propriedades de composição de borracha, Amostras F-G				
	Controle		Controle	
	Amostra F	Amostra G	Amostra H	Amostra I
HOSBO-MPTES99	---	6,7	---	13,3
Óleo naftênico	20	13,3	20	6,7
Si 266	6,5	6,5	3,25	3,25
G' não curado @0,833 Hz (KPa)	200	194	269	225
Tan $\delta$ @10% de tensão	0,13	0,11	0,13	0,10
M300% (MPa)	9,0	9,7	7,8	10,2
Alongamento em ruptura (%)	481	444	520	405

#### Processamento de composto de borracha não curada

[093] A Amostra B mostra que quando o carregamento de HOSBO-MPTES99 for 6,5phr, um processamento aperfeiçoado em 143 KPa é observado, versus 166 KPa para o controle. Quando o carregamento de HOSBO-MPTES99 na Amostra C for aumentado para 13,5phr, o G' não curado cai ainda mais para 124 KPa. Aumentando o

carregamento de HOSBO-MPTES99 adicionalmente na Amostra D para 19,5phr, a viscosidade não curada diminuiu adicionalmente para 110 KPa. Esse estudo hierárquico mostrou que o G' não curado diminuiu com o carregamento aumentado da soja-silano, que corresponde a uma capacidade de processamento aperfeiçoada. A Amostra E de controle negativo usando HOSBO bruto não reagido e MPTES tem um G' não curado de 308 KPa, correspondente à pior capacidade de processamento. Isso apoia a conclusão que o MPTES deve ser quimicamente reagido com o HOSBO para observar as mesmas propriedades.

[094] A Amostra F de controle na Tabela 3 mostra um G' não curado de 200 KPa. Esse indicador de capacidade de processamento é virtualmente inalterado na Amostra G em 194 KPa quando Si 266 for deixado no composto. Isso é alcançado equilibrando-se a queda de HOSBO-MPTES99 observada no G' não curado na Tabela 2 com o aumento em G' que uma combinação de menos óleo e mais Si 266 contribui. Portanto, a Amostra G tem uma viscosidade não curada aceitável que seja praticamente idêntica à Amostra F de controle. A Amostra H de controle mostra um G' não curado ligeiramente mais rígido de 269 KPa versus Amostra F de controle quando o carregamento de Si 266 for dividido pela metade. Na Amostra I, HOSBO-MPTES99 é adicionado, enquanto aproximadamente dois terços do óleo naftênico são removidos. Tipicamente, remover óleo de um composto o tornaria mais rígido. No entanto, a propriedade de G' não curado é aperfeiçoada na Amostra I, amaciando o composto versus Amostra H de controle para 225 KPa. A presença de HOSBO-MPTES99 reduziu, portanto, o G' não curado próximo à Amostra F de controle, enquanto usa metade do carregamento de Si 266 e um terço do carregamento de óleo da Amostra F de controle.

[095] Embora os resultados anteriores não sejam completamente entendidos, imagina-se que a natureza altamente hidrofóbica das cadeias de ácido graxo no triglicerídeo contribui para um efeito plasticizante à medida que a soja-silano

hidrofobatos a superfície das partículas de sílica. Essa solubiliza melhor o material na matriz de borracha, proporcionando um composto não curado mais macio.

#### Histerese de composto de borracha curada

[096] A Tabela 2 mostra um aumento em  $\tan \delta$  quando o carregamento estiver abaixo de um determinado limiar na Amostra B. No entanto, o  $\tan \delta$  mostrou uma queda considerável (7%) na Amostra C comparada à Amostra A de controle quando o carregamento de HOSBO-MPTES99 for dobrado para 13phr. O  $\tan \delta$  é 14% menor que a Amostra A de controle quando o carregamento de HOSBO-MPTES99 for adicionalmente aumentado na Amostra D.

[097] A Tabela 3 mostra a Amostra F de controle tendo um  $\tan \delta$  de 0,13. O ajuste do carregamento de óleo e Si 266 versus HOSBO-MPTES9, o  $\tan \delta$  para Amostra G diminui 15% para 0,11. A Amostra E de controle negativo tem um  $\tan \delta$  muito maior comparado à Amostra A de controle, mostrando novamente que é fundamental que o MPTES seja quimicamente ligado ao HOSBO para obter as propriedades vistas nas Amostras B-D. Diminuir o carregamento de Si 266 pela metade, enquanto mantém o carregamento de óleo naftênico em 20 phr na Amostra H de controle resulta em um  $\tan \delta$  de 0,13, idêntico à Amostra F de controle. Dividir pela metade o carregamento de Si 266 e diminuir o carregamento de óleo naftênico por dois terços na Amostra I fornece um  $\tan \delta$  de 0,10, que é aproximadamente 23% menor que as Amostras F e H de controle, e cerca de 9% menor que a Amostra G. Portanto, ajustando-se as proporções de óleo e acoplador em uma composição de borracha, o uso de HOSBO-MPTES99 proporcionará uma queda em  $\tan \delta$ .

[098] Essa queda em  $\tan \delta$  é um indicador para histerese reduzida, que se correlaciona a uma redução de acúmulo de calor na borracha curada. O  $\tan \delta$  menor é um indicador para resistência ao rolamento aperfeiçoada quando a composição de borracha for usada em um componente de pneu, por exemplo, a banda de rodagem.

#### Resistência à tração

[099] Os dados de tração na Tabela 2 mostram uma Amostra A controle tendo um alongamento em ruptura (EB) de 460%, com um módulo de 300% (M300%) de 9,1 MPa. Eliminar Si 266 e adicionar 6,5phr de HOSBO-MPTES99 (Amostra B), o EB aumenta para 627%, mas o M300% cai para 4,0 MPa. Em 13phr de HOSBO-MPTES99 na Amostra C, EB diminui para 356% comparado à Amostra A e B, enquanto o M300% aumenta versus Amostra B para 8,8 MPa, mas permanece inferior à Amostra A de controle. No maior carregamento de HOSBO-MPTES99 na Amostra D, EB é aproximadamente igual à Amostra A de controle e maior que as Amostras B-C a 479%, mas o M300% diminuiu para 5,3 MPa (menor que Amostra C, maior que Amostra B). A Amostra E de controle negativo tem o segundo maior EB a 592%, mas o M300% diminuiu para 4,3 MPa versus Amostra A de controle e é aproximadamente igual ao M300% da Amostra B.

[0100] Os dados de tração na Tabela 3 mostram que a Amostra G tem um EB de 444%, que é aproximadamente igual ao EB da Amostra F de controle de 481%. O M300% para a Amostra G é ligeiramente maior em 9,7 MPa versus Amostra F de controle em 9,0 MPa. Ter o carregamento de Si 266 na Amostra H de controle versus Amostra F de controle reduz o M300% para 7,8, enquanto aumenta o EB para 520%. Introduzir HOSBO-MPTSE99 no nível dividido pela metade de Si 266 com um terço de óleo naftalénico de Amostra H de controle diminui o EB para 405% e aumenta M300% para 10,2. Embora o EB seja ligeiramente menor que a Amostra F de controle, encontra-se bem dentro dos parâmetros aceitáveis.

[0101] A Tabela 3 mostra a capacidade de equilibrar o M300% com EB reintroduzindo-se Si 266 à mistura com HOSBO-MPTES99. Essas propriedades indicam que a Amostra G é de uma dureza comparável às Amostras A e F de controle, com aproximadamente o mesmo M300%. A capacidade de sintonia das propriedades de composto é adicionalmente demonstrada pela Amostra I, que mostra que os carregamentos significativamente menores de óleo e acoplador podem ser usados em

combinação com a adição de HOSBO-MPTES99 para atingir propriedades de tração similares às Mostras A e F de controle.

### Conclusões

[0102] Comparando várias composições de borracha usando HOSBO-MPTES99 aos controles sem HOSBO-MPTES99, fica evidente que a presença de HOSBO-MPTES99 produz uma faixa de propriedades de composto alteradas. Um controle negativo também foi composto usando uma mistura não reagida de HOSBO e MPTES. Esse composto exibiu uma viscosidade não curada superior, um alto grau de cura prematura, e um aumento no valor de  $\tan \delta$ . Esse controle negativo mostra que é fundamental que o MPTES seja quimicamente reagido antes de misturar para obter propriedades de composto desejáveis.

[0103] A faixa de alterações de propriedade que a presença de silano de soja pode induzir proporciona uma oportunidade ao compositor para ajustar a receita às propriedades desejadas almejadas. Ajustando-se a proporção de óleo, acoplador, e silano de soja, as propriedades do composto resultante foram sintonizadas para fornecer um  $\tan \delta$  aprimorado, enquanto retém outras propriedades de composto. Em um exemplo, é capaz manter as propriedades de tração (alongamento em ruptura e M300%) e capacidade de processamento ( $G'$  não curado), enquanto aperfeiçoa o  $\tan \delta$  em 15% comparado ao controle. Em outro exemplo, é capaz de manter as propriedades de tração (alongamento em ruptura e M300%) e capacidade de processamento ( $G'$  não curado), enquanto aperfeiçoa o  $\tan \delta$  em 23% comparado ao controle.

	Controle		
	Amostra J	Amostra K	Amostra L
HOSBO-MPTES23	---	19,5	---
HOSBO-MPTES42	---	---	19,5
Óleo naftênico	20	20	20
Si 266	6,5	---	---

G' não curado @0,833 Hz (KPa)	165	101	103
Tan $\delta$ @ tensão a 10%, 3ª varredura de tensão	0,15	0,11	0,11
M300% (MPa)	9,4	2,9	3,4
Alongamento em ruptura (%)	469	757	702

[0104] A Tabela 4 mostra as propriedades de composto associadas ao usar silanos de soja parcialmente funcionalizados. Nesses casos, HOSBO reagiu com MPTES de modo que o teor de olefina fosse 23% ou 42% funcionalizado com MPTES.

#### Composição com HOSBO-MPTES parcialmente funcionalizado

[0105] Os silanos de soja parcialmente funcionalizados se comportam similarmente ao HOSBO-MPTES99 totalmente funcionalizado e diferentemente do controle, por exemplo, quando HOSBO-MPTES23 e HOSBO-MPTES42 forem usados. À medida que silano de soja é adicionado à mistura, as composições de borracha não curadas de G diminuem. A tan  $\delta$  para Amostras K e L diminui em 27% comparada à Amostra J de controle. O EB curado para Amostra K aumenta para 757%, enquanto a Amostra J aumenta para 702% versus o EB de Amostra J de 469%. O M300% para Amostras K e L diminui para 2,9 MPa e 3,4 MPa, respectivamente. Esses dados seguem a mesma tendência observada na Tabela 2, onde HOSBO-MPTES99 foi usado sem Si 266. É lógico que sintonizando-se o carregamento de HOSBO-MPTES23/HOSBO-MPTES42, óleo, e acoplador, as propriedades da composição de borracha resultante podem ser sintonizadas.

[0106] Muito embora determinadas modalidades representativas e detalhes tenham sido mostrados para o propósito de ilustrar a invenção em questão, ficará aparente aos indivíduos versados na técnica que várias mudanças e modificações podem ser feitas sem divergir do escopo da invenção em questão.

### REIVINDICAÇÕES

1. Formulação de borracha, **CARACTERIZADA** pelo fato de ser composta por (1) um polímero borrachoso, (2) uma sílica de reforço e (3) um óleo de triglicerídeo sililado.

2. Formulação de borracha, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de a sílica de reforço estar presente em um nível que esteja na faixa de 5 phr a 160 phr.

3. Formulação de borracha, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **CARACTERIZADA** pelo fato de o óleo de triglicerídeo sililado ser pelo menos 30% sililado e estar presente em um nível que esteja na faixa de 1 phr a 40 phr.

4. Formulação de borracha, de acordo com a reivindicação 1, 2 ou 3, **CARACTERIZADA** pelo fato de a formulação de borracha ser composta, ainda, por negro-de-fumo.

5. Formulação de borracha, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **CARACTERIZADA** pelo fato de a formulação de borracha ser composta, ainda, por um agente de acoplamento de sílica.

6. Formulação de borracha, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **CARACTERIZADA** pelo fato de o óleo de triglicerídeo sililado incluir grupos silil da fórmula estrutural:  $-(CH_2)_n-Si(OR)_3$ , em que n representa um número inteiro dentro da faixa de 1 a 8, e em que R representa um grupo alquila contendo de 1 a 8 átomos de carbono.

7. Formulação de borracha, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADA** pelo fato de n representar um número inteiro dentro da faixa de 3 a 5, em que R representa um grupo alquila contendo de 2 a 4 átomos de carbono.

8. Formulação de borracha, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **CARACTERIZADA** pelo fato de o óleo de triglicerídeo ser um óleo vegetal selecionado a partir do grupo que consiste em óleo de soja, óleo de girassol, óleo de

canola (colza), óleo de milho, óleo de coco, óleo de semente de algodão, azeite de oliva, óleo de palma, óleo de amendoim e óleo de açafrão.

9. Formulação de borracha, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **CARACTERIZADA** pelo fato de o óleo de triglicerídeo ser óleo de soja.

10. Pneu que é composto por uma carcaça com formato genericamente toroidal com uma banda de rodagem circunferencial externa, dois talões espaçados, pelo menos uma camada estendendo-se a partir do talão ao talão e paredes laterais estendendo-se radialmente a partir e conectando a dita banda de rodagem aos ditos talões, em que a dita banda de rodagem é adaptada para estar em contato com o solo, e em que a dita banda de rodagem é **CARACTERIZADO** pelo fato de ser composta pela formulação de borracha conforme especificado em qualquer uma das reivindicações precedentes.



## RESUMO

### “BORRACHA REFORÇADA CONTENDO ÓLEO DE TRIGLICERÍDEO SILILADO”

A presente invenção se baseia na constatação inesperada que óleos de triglicerídeo sililado podem ser incorporados em formulações de borracha que incluem cargas de reforço para aperfeiçoar as características da formulação de borracha. Em composto de banda de rodagem de pneus, proporciona-se uma característica aperfeiçoada de tração em pista molhada, resistência ao rolamento, e desgaste da banda de rodagem sem comprometer a dureza curada (tração em pista seca) e propriedades finais (resistência a pastilha/bloco). O uso desses óleos de triglicerídeo sililado em formulações de borracha reforçadas com sílica também tipicamente reduz o nível de agente de acoplamento de sílica necessário nessa formulação. A presente invenção more revela especificamente uma formulação de borracha que é composta por (1) um polímero borrachoso, (2) uma carga de reforço, e (3) um óleo de triglicerídeo sililado. A carga de reforço será tipicamente uma sílica de reforço ou negro-de-fumo. O óleo de triglicerídeo sililado incluirá grupos silil da fórmula estrutural:  $-(CH_2)_n-Si(OR)_3$ , em que n representa um número inteiro dentro da faixa de 1 a 8, e em que R representa um grupo alquila contendo de 1 a 8 átomos de carbono. A presente invenção revela, ainda, uma formulação de borracha que é composta por (1) um polímero borrachoso, e (2) um óleo de triglicerídeo sililado.