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

(21) **PI 1005085-0 A2**

BRPI1005085A2

(22) Data de Depósito: 09/11/2010
(43) Data da Publicação: 03/07/2012
(RPI 2165)

(51) Int.Cl.:
B60C 1/00

(54) Título: PNEU PNEUMÁTICO

(30) Prioridade Unionista: 20/11/2009 US 12/622,800

(73) Titular(es): The Goodyear Tire & Rubber Company

(72) Inventor(es): Brad Stephen Gulas, David Mark Frantz, Michael Joseph Rachita, Paul Harry Sandstrom, Steven Wayne Cronin, Tang Hong Wong

(57) Resumo: A presente invenção está voltada a um pneu pneumático tendo um componente compreendendo uma composição de borracha vulcanizável compreendendo, com base em 100 partes em peso de elastômero (phr), (A)de cerca de 60 a cerca de 90 phr de um polímero compreendendo (1) um grupo de terminação fornecido de um composto de terminação $X_nSi(OR)_m R'_{4m-n}$ onde X é um átomo de cloro, um átomo de bromo ou um átomo de iodo, R é um grupo alquila com cerca de 1 carbono a cerca de 7 carbonos, R' é um grupo alquila com cerca de 1 carbono a cerca de 20 carbonos, um grupo arila, um grupo vinila ou um grupo alquila halogenado, m é um número inteiro de cerca de 1 a cerca de 4, n é um número inteiro de cerca de O a cerca de 2, e uma soma de n e m é de 1 a 4; (2) unidades de repetição compreendendo: (a) uma unidade de repetição fornecida de um monômero de diolefina conjugado, e (b) uma unidade de repetição fornecida de um monômero de amina; (B)de cerca de 40 a cerca de 10 phr de polibutadieno tendo uma microestrutura compreendida de cerca de 96 a cerca de 99 por cento de unidades cis 1 ,4-isoméricas, cerca de 0,1 a cerca de 1 por cento de unidades trans 1,4-isoméricas e de cerca de 1 a cerca de 3 por cento de unidades vinil 1,2-isoméricas; um peso molecular numérico médio (Mn) em uma faixa de cerca de 75.000 a cerca de 150.000 e um índice de heterogeneidade (Mw/Mn) em uma faixa de cerca de 3/1 a cerca de 5/1; e (C)de cerca de 50 a cerca de 150 phr de sílica.

"PNEU PNEUMÁTICO"

Antecedentes da Invenção

É altamente desejável para os pneus terem boa resistência à derrapagem na umidade, baixa resistência ao rolamento, e boas características de durabilidade. Tradicionalmente tem sido muito difícil melhorar uma característica de durabilidade do pneu sem sacrificar suas características de resistência à derrapagem na umidade e tração. Estas propriedades dependem, em grande parte, das propriedades viscoelásticas dinâmicas das borrachas utilizadas na fabricação do pneu.

Para reduzir a resistência ao rolamento e para melhorar as características de durabilidade da banda de rodagem dos pneus, as borrachas tendo um rechaço elevado tradicionalmente foram utilizadas na fabricação de compostos de borracha de banda de rodagem de pneu. Por outro lado, para aumentar a resistência à derrapagem na umidade de um pneu, as borrachas que sofrem uma grande perda de energia geralmente foram utilizadas na banda de rodagem do pneu. Para equilibrar estas duas propriedades viscoelasticamente inconsistentes, as misturas de vários tipos de borracha sintética e natural são normalmente utilizadas em bandas de rodagem de pneus.

Sumário da Invenção

A presente invenção está voltada a um pneu pneumático tendo um componente compreendendo uma composição de borracha vulcanizável compreendendo, com base em 100 partes em peso do elastômero (phr),

(A)de cerca de 60 a cerca de 90 phr de um polímero compreendendo

(1) um grupo de terminação fornecido de um composto de terminação

$X_nSi(OR)_mR'_{4-m-n}$

onde X é um átomo de cloro, um átomo de bromo ou um átomo de iodo, R é um grupo alquila com de cerca de 1 carbono a cerca de 7 carbonos, R' é um grupo alquila com cerca de 1 carbono a cerca de 20 carbonos, um grupo arila, um grupo vinila ou um grupo alquila halogenado, m é um número inteiro de cerca de 1 a cerca de 4, n é um número inteiro de cerca de 0 a cerca de 2, e uma soma de n e m é de 1 a 4;

(2) unidades de repetição compreendendo:

(a) uma unidade de repetição fornecida de um monômero de diolefina conjugado, e

(b) uma unidade de repetição fornecida de um monômero de amina;

(B)de cerca de 40 a cerca de 10 phr de polibutadieno tendo uma microestrutura compreendida de cerca de 96 a cerca de 99 por cento de unidades cis 1,4-isoméricas, cerca de 0,1 a cerca de 1 por cento de unidades trans 1,4-isoméricas e de cerca de 1 a cerca de 3 por cento de unidades vinil 1,2-isoméricas; um peso molecular numérico médio (Mn) em uma faixa de cerca de 75.000 a cerca de 150.000 e um índice de heterogeneidade (Mw/Mn) em uma faixa de cerca de 3/1 a cerca de 5/1; e

(C)de cerca de 50 a cerca de 150 phr de sílica.

Descrição da Invenção

Nesse aspecto é descrito para um pneu pneumático tendo um componente compreendendo uma composição de borracha vulcanizável compreendendo, com base em 100 partes em peso de elastômero (phr),

(A)de cerca de 60 a cerca de 90 phr de um polímero compreendendo

(1) um grupo de terminação fornecido de um composto de terminação

$X_nSi(OR)_mR'_{4-m-n}$

onde X é um átomo de cloro, um átomo de bromo ou um átomo de iodo, R é um grupo alquila com de cerca de 1 carbono a cerca de 7 carbonos, R' é um grupo alquila com de cerca de 1 carbono a cerca de 20 carbonos, um grupo arila, um grupo vinila ou um grupo alquila halogenado, m é um número inteiro de cerca de 1 a cerca de 4, n é um número inteiro de cerca de 0 a cerca de 2, e uma soma de n e m é de 1 a 4;

(2) unidades de repetição compreendendo:

(a) uma unidade de repetição fornecida de um monômero de diolefina conjugado, e

(b) uma unidade de repetição fornecida de um monômero de amina;

(B)de cerca de 40 a cerca de 10 phr de polibutadieno tendo uma microestrutura compreendida de cerca de 96 a cerca de 99 por cento de unidades cis 1,4-isoméricas, cerca de 0,1 a cerca de 1 por cento de unidades trans 1,4-isoméricas e de cerca de 1 a cerca de 3 por cento de unidades vinil 1,2-isoméricas; um peso molecular numérico médio (Mn) em uma faixa de cerca de 75.000 a cerca de 150.000 e um índice de heterogeneidade (Mw/Mn) em uma faixa de cerca de 3/1 a cerca de 5/1; e

(C) de cerca de 50 a cerca de 150 phr de sílica.

composição de borracha inclui um polímero como descrito na co-pendência No. de Série [illegible]3.361, depositada em 12 de dezembro de 2008, completamente incorporada aqui por referência [illegible]ero compreende (1) um grupo de terminação fornecida de um c[illegible]o de terminação

[illegible]$_nR'_{4-m-n}$

[illegible]mo de cloro, um átomo de bromo ou um átomo de iodo, R é um grupo alquila com [illegible] cerca de 7 carbonos, R' é um grupo alquila com cerca de 1 carbono a cerca de 20 [illegible] grupo arila, um grupo vinila ou um grupo alquila halogenado, m é um número inteiro de cerca de 1 a cerca de 4, n é um número inteiro de cerca de 0 a cerca de 2, e uma soma de n e m é de 1 a 4; e (2) unidades de repetição compreendendo: (a) uma unidade de repetição fornecida de a monômero de diolefina conjugado, e (b) uma unidade de repetição fornecida de um monômero de amina.

"Unidades de repetição" e "monômeros" são termos usados para descrever a preparação de polímeros. Uma unidade de repetição difere de um monômero pelo fato de que a unidade de repetição é parte do polímero ao passo que o monômero, que não é parte do

polímero, pode tornar-se uma unidade de repetição ao ser incorporada no polímero. Em alguns casos, uma ligação dupla do monômero é consumida por uma reação de polimerização para fornecer a unidade de repetição correspondente.

Os polímeros podem compreender unidades de repetição fornecidas de pelo menos um monômero de amina. Em outras modalidades, um polímero pode ser feito da copolimerização de pelo menos um monômero de amina e pelo menos um monômero o qual é usado para preparar a borracha sintética, tal como um monômero de diolefina conjugado. Estes polímeros podem ser terminados com pelo menos um grupo de terminação, incluindo, por exemplo, aqueles tendo um grupo hidrolisável.

Os compostos de terminação que podem fornecer os grupos de terminação no polímero podem incluir qualquer número de compostos de terminação, incluindo, porém não limitados àqueles selecionados dos compostos de terminação da fórmula I

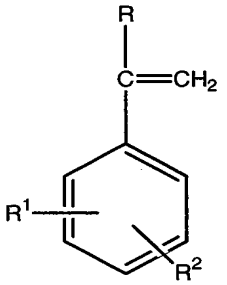
$X_nSi(OR)_mR'_{4-m-n}$(I).

X pode ser um átomo de halogênio selecionado de um átomo de cloro, um átomo de bromo e um átomo de iodo. R pode ser um grupo alquila com de cerca de 1 a cerca de 7 carbonos (por exemplo, 1, 2, 3, 4, 5, 6, ou 7 carbonos). R' é um grupo alquila com de cerca de 1 a cerca de 20 carbonos, um grupo arila, um grupo vinila ou um grupo alquila halogenado, m é um número inteiro de 1, 2, 3, ou 4, n é um número inteiro de 0, 1, ou cerca de 2, e a soma de n e m é 1, 2, 3, ou 4. Em algumas modalidades, um ou mais grupos -OR são hidrolisáveis, por, por exemplo, alguns procedimentos de remoção de corrente (tais como aqueles descritos na Patente U.S. No. 5.066.721). Um exemplo de um composto de terminação é TEOS (isto é, $Si(OCH_2CH_3)_4$).

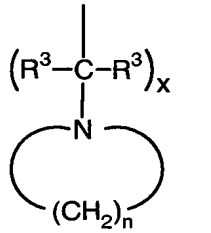
O composto de terminação pode ser sintetizado de acordo com diversas técnicas, incluindo, por exemplo, aquelas descritas na Patente U.S. No. 5.066.721, que está aqui incorporada por referência em sua totalidade.

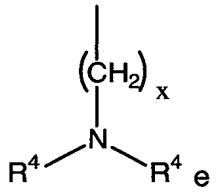
Em algumas modalidades, o monômero de amina é um monômero de estireno de amina. O monômero de estireno de amina é um monômero de estireno substituído com pelo menos uma porção compreendendo amina e que possa também ser opcionalmente substituído com uma ou mais frações de não amina. As modalidades do monômero de estireno de amina incluem, porém não estão limitados àqueles descritos em (a)-(g) abaixo.

(a)

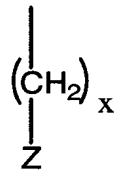


onde R pode ser um grupo alquila com de cerca de 1 átomo de carbono a cerca de 10 átomos de carbonos ou um átomo de hidrogênio. Em algumas modalidades, R é um grupo hidrogênio ou um grupo metila. R^1 e R^2 podem ser iguais ou diferentes e podem ser átomos de hidrogênio ou um grupo funcional de amina. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 não são ambos átomos de hidrogênio. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 podem ser uma fração selecionada da fórmula





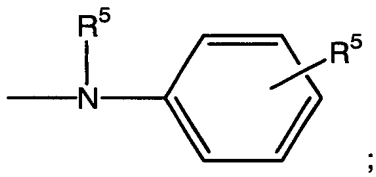
e



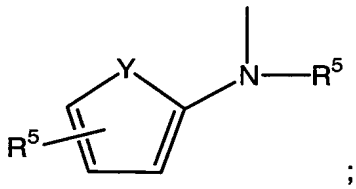
onde os grupos R^3 em uma unidade de repetição e em unidades de repetição diferentes podem ser iguais ou diferentes e são átomos de hidrogênio ou grupos alquila com de cerca de 1 átomo de carbono a cerca de 4 átomos de carbonos. Em algumas modalidades, n pode ser de cerca de 1 a cerca de 10 e x pode ser de cerca de 1 a cerca de 10.

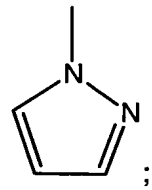
R^4 pode ser igual ou diferente e pode ser selecionado do grupo consistindo em grupos alquila contendo de cerca de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, grupos arila, grupos alila, e grupos alquilóxi tendo a fórmula estrutural $-(CH_2)_y-O-(CH_2)_z-CH_3$, onde é um número inteiro de cerca de 1 a cerca de 10, onde z é um número inteiro de cerca de 1 a cerca de 10. Em algumas modalidades, R^4 pode ser grupos alquila com de cerca de 1 a cerca de 4 átomos de carbono, grupos arila com de cerca de 6 a cerca de 18 átomos de carbonos, ou grupos alila com de cerca de 3 a cerca de 18 átomos de carbonos;

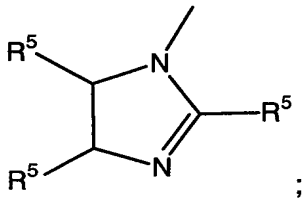
Z pode ser um composto heterocíclico contendo nitrogênio. Em algumas modalidades, Z pode ser uma das seguintes frações:

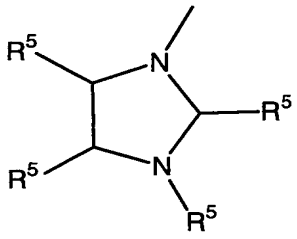


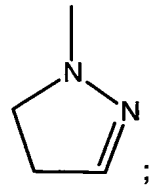
;

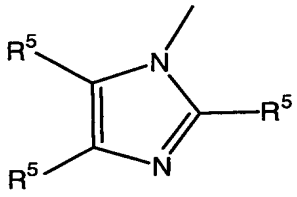

Y
N
R5
R5
;

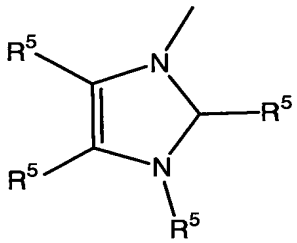

N
N
;

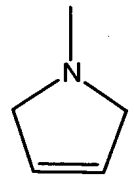

R5
N
R5
R5
N
;

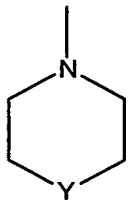

R5
N
R5
R5
N
R5
;


N
N
;

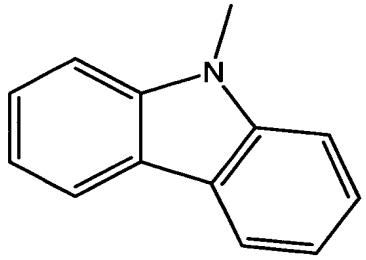

R5
N
R5
R5
N
;


R5
N
R5
R5
N
R5

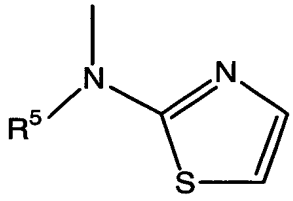

N
;



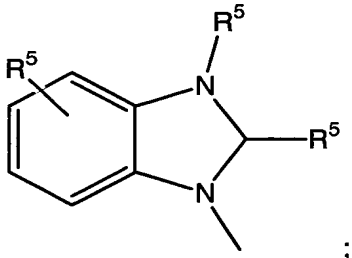
;



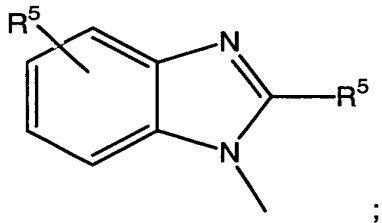
;



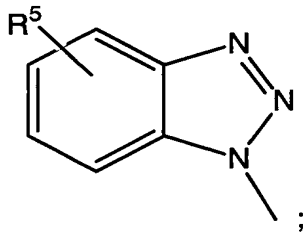
;



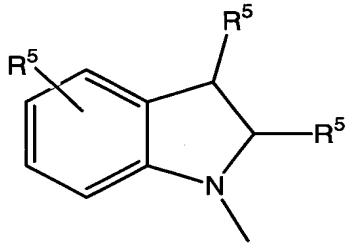
;



;



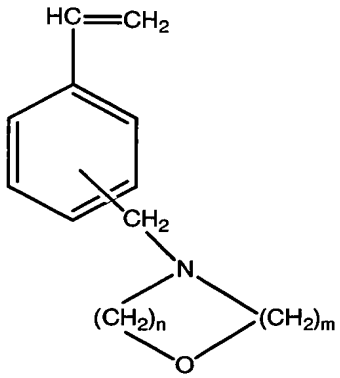
; e



Os grupos R^5 podem ser iguais ou diferentes e podem ser selecionados do grupo

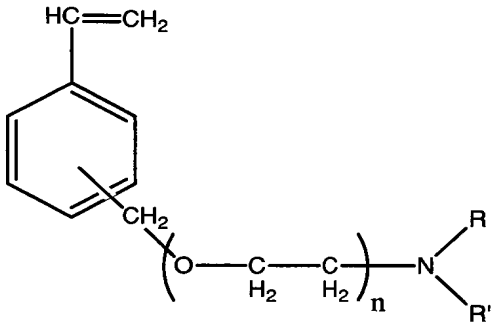
consistindo nos grupos alquila com de cerca de 1 átomo de carbono a cerca de 10 átomos de carbonos, grupos arila, grupos alila, e grupos alcóxi. Y pode ser oxigênio, enxofre, ou um grupo metileno.

(b)



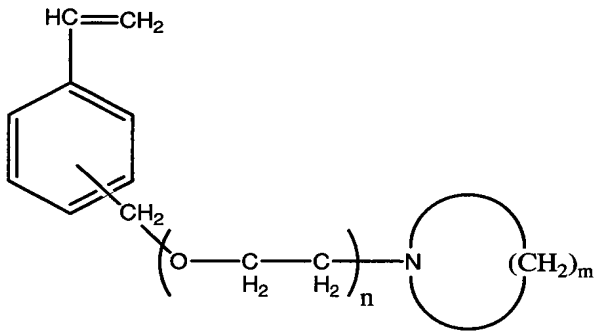
n pode ser um número inteiro de cerca de 1 a cerca de 10 e m pode ser um número inteiro de cerca de 1 a cerca de 10. Em algumas modalidades, a soma de n e m é pelo menos cerca de 4.

(c)



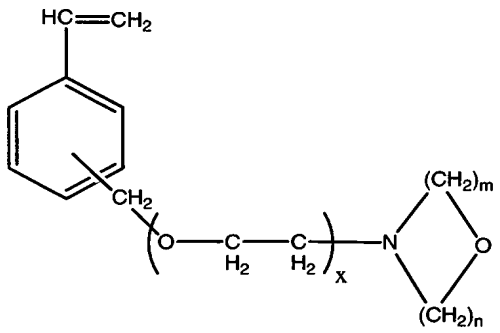
n pode ser um número inteiro de cerca de 1 a cerca de 10, e R e R' podem ser iguais ou diferentes e podem ser grupos alquila com de cerca de 1 átomo de carbono a cerca de 10 átomos de carbonos.

(d)



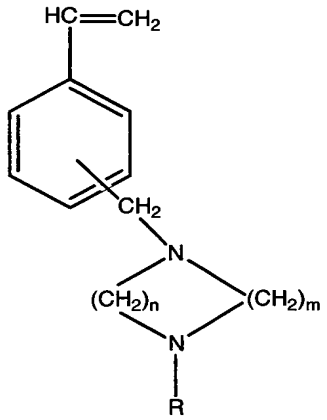
n pode ser um número inteiro de cerca de 1 a cerca de 10 e m pode ser um número inteiro de cerca de 4 a cerca de 10.

(e)



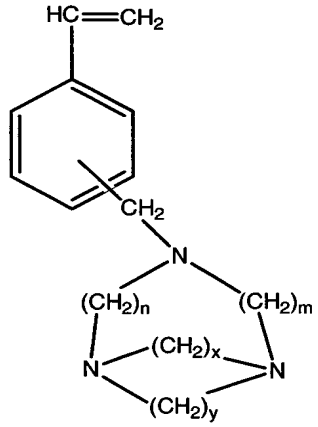
x pode ser um número inteiro de cerca de 1 a cerca de 10, n pode ser um número inteiro de cerca de 1 a cerca de 10 e m pode ser um número inteiro de cerca de 1 a cerca de 10. Em algumas modalidades, a soma de n e m é pelo menos cerca de 4.

(f)



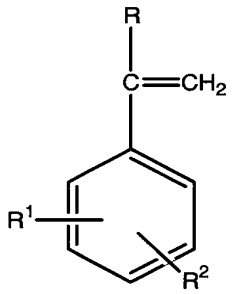
R pode ser um átomo de hidrogênio ou um grupo alquila com de cerca de 1 átomo de carbono a cerca de 10 átomos de carbonos. n pode ser um número inteiro de cerca de 1 a cerca de 10, e m pode ser um número inteiro de cerca de 1 a cerca de 10. Em algumas modalidades, a soma de n e m é pelo menos cerca de 4.

(g)

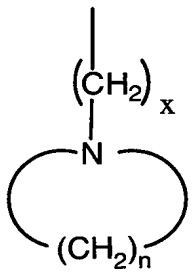


n pode ser um número inteiro de cerca de 1 a cerca de 10, m pode ser um número inteiro de cerca de 1 a cerca de 10, x pode ser um número inteiro de cerca de 1 a cerca de 10, e y pode ser um número inteiro de cerca de 1 a cerca de 10;

Em algumas modalidades, o monômeros de amina são da fórmula estrutural:

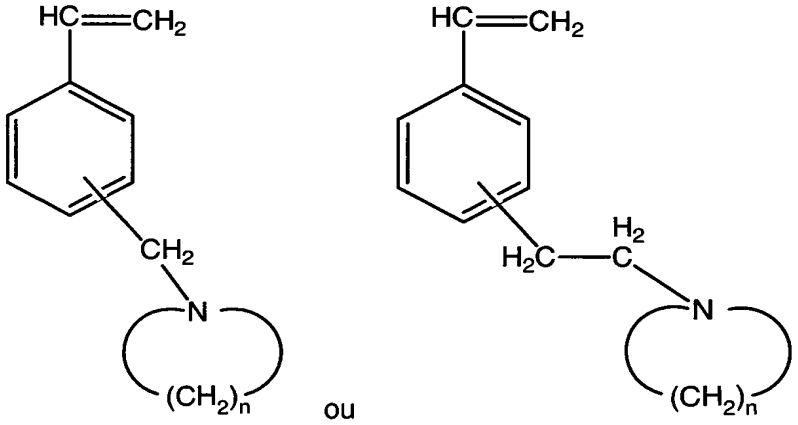


onde R pode ser um grupo alquila com de cerca de 1 átomo de carbono a cerca de 10 átomos de carbonos ou a átomo de hidrogênio. Em algumas modalidades, R é um grupo hidrogênio ou metila. R^1 e R^2 podem ser iguais ou diferentes e podem ser átomos de hidrogênio ou um grupo funcional. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 não são ambos átomos de hidrogênio. Em algumas modalidades, R^1 e R^2 podem ser uma fração selecionada da fórmula:



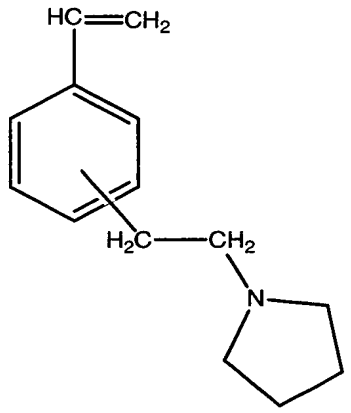
onde n pode ser de cerca de 1 a cerca de 10 e x pode ser de cerca de 1 a cerca de 10.

Em algumas modalidades, os monômeros de amina têm as seguintes fórmulas estruturais:

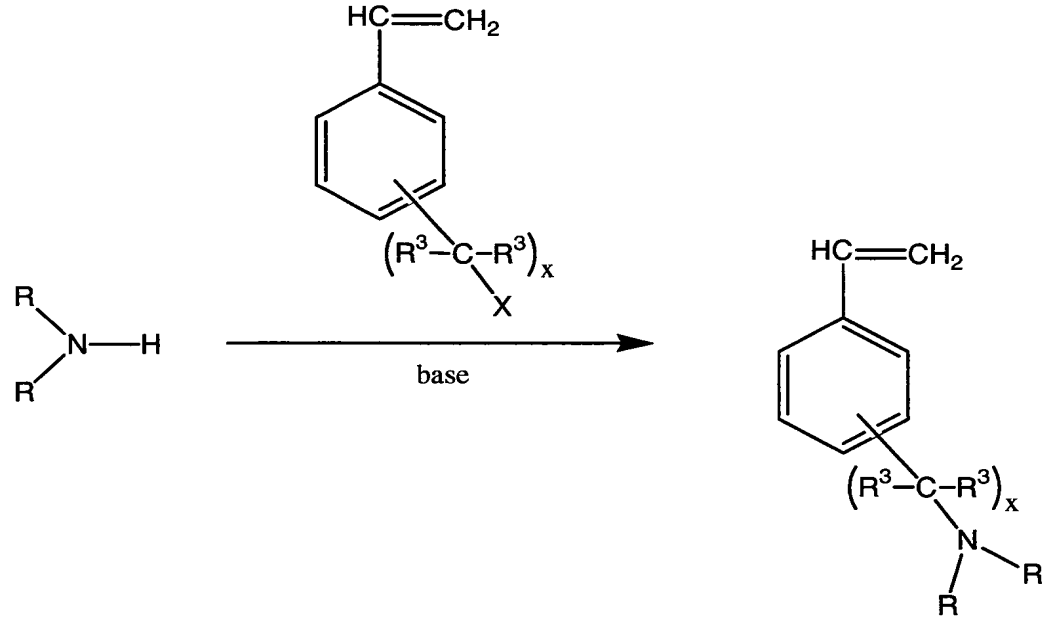


n é um número inteiro de cerca de 4 a cerca de 10. Por exemplo, n pode ser 4 ou 6.

Em algumas modalidades, o monômero de amina é selecionado de



Em algumas modalidades, o monômero de amina pode ser sintetizado reagindo-se uma amina secundária com haleto aromático de vinila, tal como cloreto de vinil benzila, na presença de uma base para produzir o monômero de estireno de amina. Este procedimento pode ser descrito como segue:

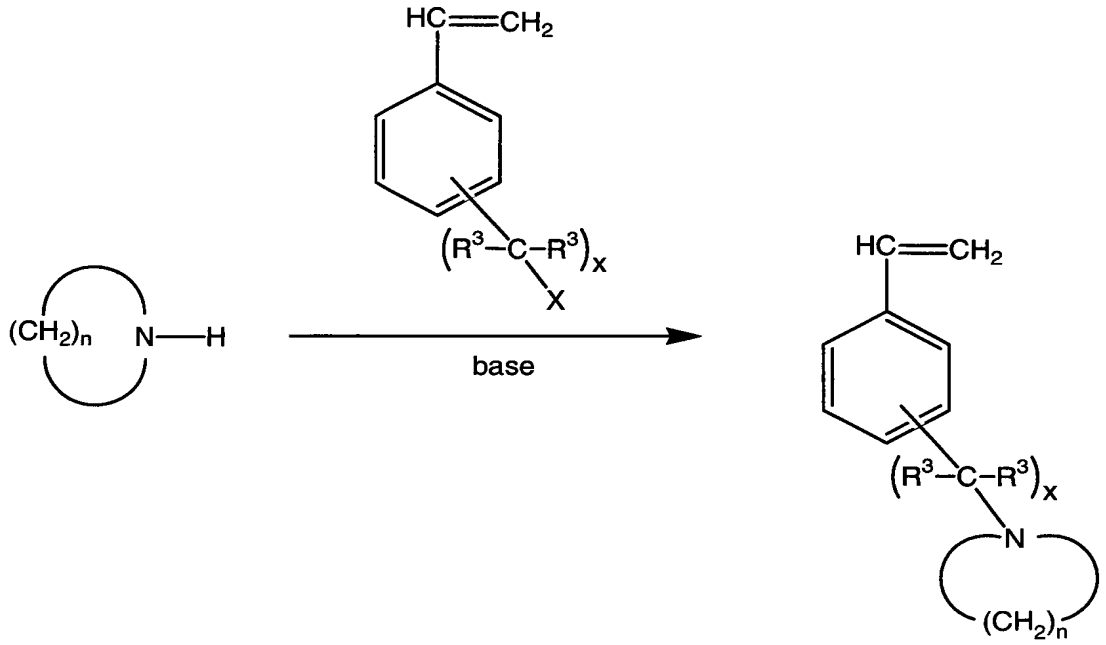


x pode ser um número inteiro de cerca de 1 a cerca de 10 e X pode ser um átomo de halogênio.

Em algumas modalidades, esta reação pode ser conduzida em uma temperatura que seja pelo menos cerca de -20°C, pelo menos cerca de -10°C, pelo menos cerca de 0°C, não mais do que cerca de 25°C, não mais do que cerca de 30°C, ou não mais do que cerca de 40°C. A base pode ser uma base orgânica ou uma base inorgânica. Os exemplos de bases orgânicas incluem, porém não estão limitados a aminas aromáticas e alifáticas, trietilamina, anilina, e piridina. Os exemplos de bases inorgânicas incluem, porém não estão limitados aos sais de ácidos minerais fracos tais como carbonato de sódio, carbonato de cálcio, hidróxido de sódio, hidróxido de cálcio, e hidróxido de alumínio. Em algumas modalidades, após a reação ter sido concluída, os compostos voláteis podem ser removidos sob pressão

reduzida produzindo o produto como um resíduo viscoso.

Em algumas modalidades, os monômeros de amina que contêm aminas cíclicas podem também ser feitos pelo mesmo esquema de reação onde uma amina secundária cíclica é empregada na primeira etapa da reação. Este esquema de reação pode ser descrito como segue:



x pode ser um número inteiro de cerca de 1 a cerca de 10, n pode ser um número inteiro de cerca de 4 a cerca de 10, e X pode ser um átomo de halogênio.

Os monômeros de amina podem ser copolimerizados com virtuamente qualquer monômero usado para preparar a borracha sintética, incluindo, porém não limitado aos dienos, tais como monômeros de diolefina conjugados e hexadienos. Em alguns casos o monômero de amina pode ser copolimerizado com pelo menos um monômero de diolefina conjugado, tal como 1,3-butadieno ou isopreno. Outros monômeros que são copolimerizáveis com monômeros de diolefina conjugados, tais como monômeros aromáticos de vinila, também podem ser usados.

Em algumas modalidades, os polímeros inventivos podem ser feitos polimerizando uma mistura de monômeros de amina e monômeros de diolefina conjugados com um ou mais monômeros etilenicamente não saturados, tais como monômeros aromáticos de vinila. Os monômeros de diolefina conjugados que podem ser utilizados na síntese de polímeros inventivos que podem ser acoplados de acordo com esta invenção podem conter de pelo menos cerca de 4 carbonos, não mais do que cerca de 8 carbonos, ou não mais do que cerca de 12 carbonos. Em algumas modalidades, 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, piperileno, 3-butil-1,3-octadieno, 2-fenil-1,3-butadieno, ou misturas dos mesmos são utilizados como monômeros de diolefina conjugados.

Em algumas modalidades, o polímero inventivo pode ser copolimerizado com um

ou mais monômeros de dieno ou com um ou mais outros monômeros etilenicamente não saturados e pode conter pelo menos cerca de 50 por cento em peso de dienos (por exemplo, monômeros de diolefina conjugados), não mais do que cerca de 99 por cento em peso de dienos (por exemplo, monômeros de diolefina conjugados), pelo menos cerca de 1 por cento em peso de dos outros monômeros etilenicamente não saturados, ou não mais do que cerca de 50 por cento em peso dos outros monômeros etilenicamente não saturados. Por exemplo, os copolímeros dos monômeros de amina com monômeros de diolefina conjugados e monômeros vinilaromáticos, tais como borrachas de estireno-butadieno que contêm de cerca de 50 a cerca de 95 por cento em peso de monômeros de diolefina conjugados e de cerca de 5 a cerca de 50 por cento em peso de monômeros vinilaromáticos, podem ser úteis em algumas modalidades.

Os monômeros etilenicamente não saturados, incluindo, porém não limitados aos monômeros aromáticos de vinila podem ser selecionados para serem copolimerizáveis com os monômeros de diolefina conjugados sendo utilizados. Em algumas modalidades, qualquer monômero aromático de vinila que seja conhecido por polimerizar com iniciadores de organolítio podem ser usados. Tais monômeros aromáticos de vinila podem conter pelo menos cerca de 8 carbonos, não mais do que cerca de 14 carbonos ou não mais do que cerca de 20 átomos de carbonos. Alguns exemplos de monômeros aromáticos de vinila que podem ser utilizados incluem, porém não estão limitados a estireno, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno, α-metilestireno, 4-fenilestireno, 3-metilestireno e similares.

Em algumas modalidades, pelo menos cerca de 0.1 phm (partes em peso por 100 partes em peso de monômeros), ou não mais do que cerca de 99 phm do monômero de amina podem ser incluídos na polimerização. Em algumas modalidades o monômero de amina pode ser incluído no polímero inventivo nas seguintes concentrações: pelo menos cerca de 0,1 phm, pelo menos cerca de 0,3 phm, pelo menos cerca de 50 phm, pelo menos cerca de 10 phm, não mais do que cerca de 2 phm, não mais do que cerca de 1 phm, não mais do que cerca de 0,7 phm ou faixas das combinações dos mesmos.

Em algumas modalidades, os monômeros aromáticos de vinila, tais como estireno ou de α-metila, podem ser copolimerizados no polímero inventivo em uma concentração de pelo menos cerca de 1 phm ou não mais do que cerca de 50 phm. Os monômeros aromáticos de vinila podem ser incorporados no polímero inventivo em níveis incluindo, porém não limitados a pelo menos cerca de 10 phm, pelo menos cerca de 15 phm, não mais do que cerca de 40 phm, não mais do que cerca de 30 phm, ou faixas das combinações dos mesmos. Por exemplo, o polímero inventivo pode ser compreendido de unidades de repetição (isto é, monômeros incorporados no polímero) que são (a) de pelo menos cerca de 58 por cento em peso de 1,3-butadieno ou de não mais do que cerca de 90 por cento em peso de 1,3-butadieno, (b) de pelo menos 8 por cento em peso de estireno ou de não mais do que

cerca de 40 por cento em peso de estireno, e (c) de pelo menos cerca de 0,1 phm do monômero de amina ou de não mais do que cerca de 2 phm do monômero de amina. Em algumas modalidades, um polímero inventivo pode ser compreendido de unidades de repetição que são (a) de pelo menos cerca de 69 por cento em peso de 1,3-butadieno ou de não mais do que cerca de 85 por cento em peso de 1,3-butadieno, (b) de pelo menos cerca de 14 por cento em peso de estireno ou de não mais do que cerca de 30 por cento em peso de estireno, e (c) de pelo menos cerca de 0,2 phm do monômero de amina ou de não mais do que cerca de 0,7 phm do monômero de amina.

A polimerização e recuperação do polímero podem ser realizadas de acordo com vários métodos adequados para processos de polimerização de monômero dieno. Por exemplo, isto inclui, porém não está limitado a operações em batelada, semi-contínuas, ou contínuas. Em alguns casos, as condições de polimerização ou recuperação podem excluir ar e outras impurezas atmosféricas, tais como oxigênio ou umidade. A polimerização dos monômeros de amina pode ser realizada em vários sistemas de reator de polimerização diferentes, incluindo, porém não limitado a sistemas de polimerização de volume, polimerização fase de vapor, polimerização de solução, polimerização de suspensão, e polimerização por precipitação.

Em algumas modalidades, a reação de polimerização pode usar um sistema de iniciação compreendendo um iniciador tal como um iniciador aniônico. O sistema de iniciação pode depender dos monômeros particulares sendo polimerizados e das características desejadas do polímero inventivo sendo sintetizado. Em polimerizações de solução, as modalidades de sistemas de iniciação incluem, porém não estão limitados a iniciadores aniônicos tais como compostos de lítio de alquila.

Em algumas modalidades, a temperatura de reação pode ser pelo menos cerca de 0°C, pelo menos cerca de 20°C, ou pelo menos cerca de 60°C. Em outras modalidades, a temperatura de reação pode ser não mais do que cerca de 150°C, não mais do que cerca de 120°C, ou não mais do que cerca de 100°C. A pressão de reação pode ser suficientemente elevada para manter as condições de reação de fase líquida; pode ser pressão autogênica, que pode variar dependendo dos componentes da mistura de reação e da temperatura, ou pode ser mais elevada, por exemplo, até cerca de 6894,75 kPa.

Em operações de batelada, o tempo de polimerização de monômeros de amina pode ser variado quando desejado; pode ser, por exemplo, pelo menos um minuto ou não mais do que vários dias. A polimerização em processos de batelada pode ser terminada quando o monômero não for mais incorporado, ou anteriormente, se desejado. Em algumas modalidades, a terminação em processos de batelada pode ocorrer quando a mistura de reação se torna muito viscosa. Em operações contínuas, a mistura de polimerização pode ser passada por um reator de qualquer desenho adequado. Em algumas modalidades de reações de

polimerização em operações contínuas, os tempos de permanência podem ser variados. Em alguns casos, os tempos de permanência podem depender do tipo de sistema de reator. Alguns exemplos de tempo de permanência incluem, porém não estão limitados a pelo menos cerca de 10 minutos, a pelo menos cerca de 15 minutos, a não mais do que cerca de 24, ou cerca de 24 ou pelo menos 24 ou mais horas.

Em algumas modalidades, a concentração de monômero na mistura de reação pode depender das condições empregadas. A concentração do monômero na mistura de reação pode incluir, porém não está limitada a pelo menos cerca de 5 por cento em peso da mistura de reação, pelo menos cerca de 20 por cento em peso, ou não mais do que cerca de 80 por cento em peso.

As reações de polimerização de acordo com esta invenção podem ser realizadas em um solvente adequado que pode ser líquido sob as condições de reação e pode ser relativamente inerte. O solvente pode ter o mesmo número de átomos de carbonos por moléculas como o reagente de dieno. O solvente pode estar em uma faixa de ebulição diferente comparada com aquela do reagente de dieno. Os solventes podem incluir porém não estão limitados a hidrocarbonetos saturados tais como alcanos (por exemplo, hexano), cicloalcanos (por exemplo, cicloexano ou metilcicloexano), e misturas dos mesmos. Em algumas modalidades, os solventes podem incluir, porém não estão limitados a hidrocarbonetos aromáticos (por exemplo, benzeno, tolueno, isopropilbenzeno, ou xileno), compostos aromáticos halogenados (por exemplo, clorobenzeno, bromobenzeno, ou ortodiclorobenzeno), tetraidrofurano ou dioxano. Uma mistura de quaisquer dos solventes acima mencionados pode ser usada.

A polimerização pode ser realizada para maximizar a conversão de monômero de amina para maximizar a incorporação do monômero de amina polimerizável. A adição incremental ou um agente de transferência de cadeia pode ser usado em algumas modalidades, e também pode ser usado, como um dos vários métodos, para evitar a formação de gel excessiva. Após a polimerização ser concluída, o polímero pode ser recuperado de uma suspensão ou solução do polímero através da remoção de corrente. A remoção de corrente é a recuperação de um polímero de uma solução de hidrocarboneto por meio da extração do hidrocarboneto com vapor de água aquecida, algumas sob condições de pH neutro.

Em algumas modalidades, os monômeros de amina podem ser polimerizados com um ou mais comonômeros. Os ajustes na receita de polimerização ou condições de reação podem ser feitos para obter uma taxa desejada de formação de polímero, e podem depender de vários fatores incluindo, por exemplo, a quantidade de monômero de amina incluído e os outros monômeros envolvidos.

Como descrito acima, os comonômeros que podem ser usados incluem, porém não estão limitados a, dienos (por exemplo, monômeros de diolefina conjugados) e monômeros

etilenicamente não saturados e mistura dos mesmos. As misturas de diferentes monômeros de amina e misturas de diferentes comonômeros (por exemplo, monômeros de diolifina conjugados ou monômeros etilenicamente não saturados, juntos ou separadamente) podem ser usadas. A relação de carga de monômero em peso de monômero de amina para comonômero de não amina total pode ser pelo menos cerca de 0,10/99,9, pelo menos cerca de 5/95, pelo menos cerca de 10/90, não mais do que cerca de 99,9/0,10, não mais do que cerca de 80/20, ou não mais do que cerca de 40/60. Em algumas modalidades, a relação em peso de carga de monômero de monômero de amina para monômero de dieno para monômero etilenicamente não saturado pode variar de cerca de 5:75:20 a cerca de 95:5:0. Em alguns casos, as relações em peso de carga de monômero podem depender da quantidade de funcionalidade química desejada a ser incorporada e das relações de reatividade dos monômeros no sistema de polimerização particular usado.

Os monômeros de amina podem aleatoriamente compolimerizar com monômeros de diolefina conjugados nas polimerizações de solução que são conduzidas em temperaturas de cerca de 20°C. ou mais altas. Em algumas modalidades, os monômeros de amina são incorporados em um polímero inventivo que é capaz de ser feito por polimerização de solução com um iniciador aniônico. A polimerização empregada na sintetização dos polímeros inventivos pode ser realizada em um solvente de hidrocarboneto incluindo, porém não limitado a solventes de hidrocarboneto compreendidos de um ou mais compostos aromáticos, parafínicos, ou cicloparafínicos. Em algumas modalidades, estes solventes podem conter de cerca de 4 a cerca de 10 átomos de carbonos por molécula e podem ser líquidos sob as condições da polimerização. Os solventes orgânicos adequados incluem porém não estão limitados a pentano, isooctano, cicloexano, metilcicloexano, isoexano, n-heptano; n-octano, n-hexano, benzeno, tolueno, xileno, etilbenzeno, dietilbenzeno, isobutilbenzeno, éter de petróleo, querosene, alcoóis de petróleo, nafta de petróleo, e misturas dos mesmos.

Na polimerização de solução, pode haver pelo menos cerca de 5 por cento em peso de monômeros no meio de polimerização ou não mais do que cerca de 30 por cento em peso de monômeros no meio de polimerização. Os meios de polimerização podem ser compreendidos de solvente orgânico e monômeros. Em algumas modalidades, o meio de polimerização pode conter pelo menos cerca de 10 por cento em peso de monômeros, pelo menos cerca de 15 por cento em peso de monômeros, não mais do que cerca de 25 por cento em peso de monômeros, ou não mais do que cerca de 20 por cento em peso de monômeros.

O polímero pode também ser formado por copolimerização aleatória do monômero de amina com um monômero de diolefina conjugado ou pela terpolimerização aleatória do monômero de amina com um monômero de diolefina conjugado e um monômero aromático de vinila.

Alguns exemplos de polímeros que podem ser funcionalizados com os monômeros de amina desta invenção incluem, porém não estão limitados a polibutadieno, poliisopreno, borracha de estireno-butadieno (SBR), borracha de α-metilestireno-butadieno, borracha de α-metilestireno-isopreno, borracha de estireno-isopreno-butadieno (SIBR), borracha de estireno-isopreno (SIR), borracha de isopreno-butadieno (IBR), borracha de α-metilestireno-isopreno-butadieno e borracha de α-metilestireno-estireno-isopreno-butadieno. Em casos onde o polímero é compreendido de unidades de repetição que são derivadas de dói ou mais monômeros, as unidades de repetição que são derivadas dos monômeros diferentes, incluindo os monômeros de amina, podem ser distribuídas de uma maneira aleatória.

Em algumas modalidades, um polímero pode ser feito por polimerização de solução em um processo de batelada ou usando-se um processo contínuo continuamente carregando-se pelo menos um monômero de diolefina conjugado, pelo menos um monômero de amina, e qualquer monômero adicional em uma zona de polimerização. A zona de polimerização pode ser um reator de polimerização ou uma série de reatores de polimerização. A zona de polimerização pode fornecer agitação para manter os monômeros, polímero, iniciador, e modificador bem dispersos em todo o solvente orgânico da zona de polimerização. Tais polimerizações contínuas podem ser conduzidas em um sistema de reator múltiplo. O polímero sintetizado pode ser continuamente retirado da zona de polimerização. A conversão de monômero alcançada na zona de polimerização pode ser pelo menos cerca de 85 por cento ou pelo menos cerca de 90 por cento.

A polimerização pode ser iniciada com um iniciador aniônico, tal como um composto de lítio de alquila. Os compostos de lítio de alquila que podem ser usados podem incluir pelo menos cerca de 1 carbono ou não mais do que cerca de 8 átomos de carbonos; tal como lítio de n-butila.

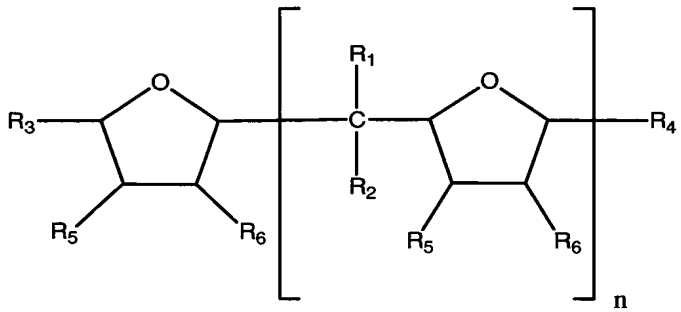
A quantidade do iniciador de lítio utilizado pode variar com os monômeros sendo polimerizados e com o peso molecular que é desejado para o polímero sendo sintetizado. Em algumas modalidades, a quantidade de iniciador de lítio usado pode ser pelo menos cerca de 0,01 phm (partes por 100 partes em peso de monômero), pelo menos cerca de 0,025 phm, não mais do que cerca de 0,07 phm, não mais do que cerca de 0,1 phm, ou não mais do que cerca de 1 phm.

Os processos de polimerização desta invenção podem ser conduzidos na presença de modificadores polares incluindo, porém não limitados a éteres de alquiltetraidrofurfurila (por exemplo, éter de metiltetraidrofurfurila, éter de etiltetraidrofurfurila, éter de propiltetraidrofurfurila, éter de butiltetraidrodfurfurila, éter de hexiltetraidrofurfurila, éter de octiltetraidrofurfurila, éter de dodeciltetraidrofurfurila), éter de dietila, éter de di-n-propila, éter de diisopropila, éter de di-n-butila, tetraidrofurano, dioxano, éter de dimetila de etileno glicol, éter de dietila de etileno glicol, éter de dimetila de dietileno glicol, éter de dietila de dietileno glicol,

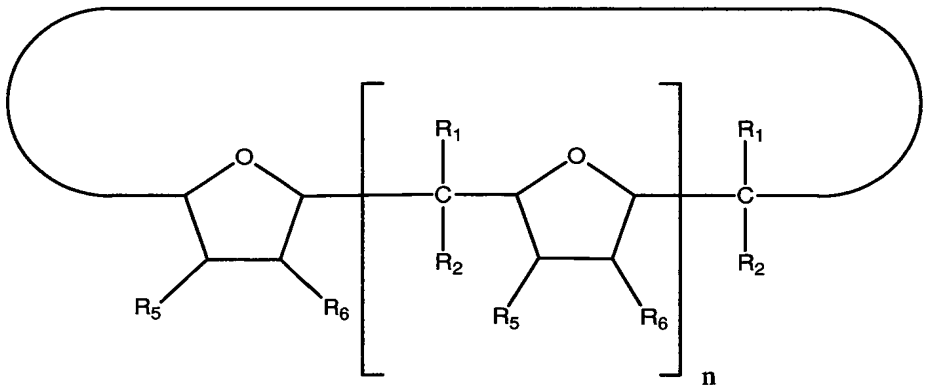
éter de dimetila de trietileno glicol, trimetilamina, trietilamina, N,N,N',N'-tetrametiletilenodiamina, morfolina de N-metila, morfolina de N-etila, morfolina de N-fenila, ou misturas dos mesmos.

O modificador polar pode ser empregado em uma concentração onde a relação molar do modificador polar para o iniciador de lítio é pelo menos cerca de 0,01:1, pelo menos cerca de 0,25:1, pelo menos cerca de 0,5:1, não mais do que cerca de 3:2, não mais do que cerca de 3:1, não mais do que cerca de 4:1, ou não mais do que cerca de 5:1.

Em algumas modalidades, a polimerização pode ser conduzida utilizando um alcano de oxolanila oligomérico como o modificador. Tais alcanos de oxolanila oligoméricos podem ser de uma fórmula estrutural selecionada do grupo que consistem em:



e



onde n é um número inteiro de cerca de 1 a cerca de 5, onde m é um número inteiro de cerca de 3 a cerca de 5, onde R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, e R_6 podem ser iguais ou diferentes, e onde R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, e R_6 representam um membro selecionado do grupo consistindo em um átomo de hidrogênio e grupo alquilas contendo pelo menos cerca de 1 átomo de carbono, não mais do que cerca de 4 átomos de carbonos, ou não mais do que cerca de 8 átomos de carbonos.

A temperatura de polimerização pode ser pelo menos cerca de 30°C, pelo menos cerca de 45°C, pelo menos cerca de 60°C, não mais do que cerca de 90°C, não mais do que cerca de 100°C, não mais do que cerca de 125°C, ou não mais do que cerca de 180°C. A pressão pode ser suficiente para manter uma fase líquida ou uma fase substancialmente líquida sob as condições da reação de polimerização. Em alguns casos, a pressão pode ser

mantida tal que os reatores operem acima da pressão de vapor da mistura de reação.

A polimerização pode ser realizada até uma certa quantidade de polimerização dos monômeros. Por exemplo, a polimerização pode ser conduzida durante um tempo suficiente para permitir a polimerização substancialmente completa de monômeros. Em algumas modalidades, por exemplo, a polimerização pode ser realizada até que pelo menos cerca de 85% de polimerização de monômeros seja alcançado, até que pelo menos cerca de 90% de polimerização dos monômeros seja alcançado, ou até que pelo menos cerca de 95% de polimerização dos seja alcançado.

O composto de terminação (por exemplo, fórmula (I)) pode terminar o polímero reagindo-se o composto de terminação para um terminal ativo do polímero vivo. Em algumas modalidades, a quantidade do composto de terminação usado pode ser pelo menos cerca de 0,7 moléculas por um terminal ativo do polímero vivo, ou de cerca de 0,7 a cerca de 5,0 moléculas por um terminal ativo do polímero vivo, ou de cerca de 0,7 a cerca de 2,0 moléculas por um terminal ativo do polímero vivo.

Em alguns casos, uma adição de dois estágios do composto de terminação pode ser usada realizada, onde uma pequena quantidade do composto de terminação, outros agentes de terminação, ou uma combinação dos mesmos é primeiro adicionada a um terminal ativo do polímero vivo para formar um polímero tendo uma estrutura ramificada; os ativos restantes podem então ser modificado com uma segunda adição do composto de terminação, outros agentes de terminação, ou uma combinação dos mesmos. Pelo menos um estágio deveria incluir um composto de terminação ou uma mistura compreendendo ele. Um ou mais compostos de terminação podem ser usados em um ou ambos os estágios. Os estágios adicionais (por exemplo, similares àqueles descritos) podem ser usados, como desejado.

A reação (ou quaisquer dos estágios de reação) entre um terminal ativo do polímero vivo e o composto de terminação pode ser realizada adicionando-se o composto de terminação à solução do sistema de polimerização para o polímero vivo, ou adicionando-se a solução do polímero vivo a uma solução (por exemplo, uma solução orgânica) compreendendo o composto de terminação. A temperatura de reação pode ser pelo menos cerca de 30°C, não mais do que cerca de +150°C, ou não mais do que cerca de +120°C. O tempo de reação pode ser pelo menos cerca de 1 minuto, pelo menos cerca de 5 minutos, não mais do que cerca de 5 horas, ou não mais do que cerca de 2 horas.

Em combinação com o uso dos compostos de terminação da fórmula (I), a polimerização pode ser parcialmente terminada pela adição de um agente, tal como um álcool, um agente de terminação, ou um agente de acoplamento. Em algumas modalidades, a terminação de polimerização por qualquer método pode ocorrer onde uma quantidade desejada de polimerização dos monômeros tenha ocorrido. Em algumas modalidades, a terminação o-

corre pelo menos parcialmente (e algumas vezes unicamente) usando pelo menos um composto de terminação da fórmula (I).

Os agentes de acoplamento incluem, porém não estão limitados a haletos de estanho, haletos de silício ou misturas dos mesmos. O agente de acoplamento pode ser continuamente adicionado em alguns casos, tal como onde o acoplamento assimétrico é desejado. A adição contínua de agentes de acoplamento pode ser feita em uma zona de reação separada da zona onde o volume da polimerização está ocorrendo. Em algumas modalidades, os agentes de acoplamento podem ser adicionados em um recipiente de reação separado após o grau desejado de conversão ter sido alcançado. Os agentes de acoplamento podem ser adicionados em uma solução de hidrocarboneto, por exemplo, em cicloexano, à mistura de polimerização com mistura adequada para distribuição e reação. O acoplamento pode ser adicionado somente após um grau elevado de conversão ter sido alcançado. Por exemplo, o agente de acoplamento pode ser adicionado após uma conversão de monômero de pelo menos cerca de 85 por cento ter ocorrido ou após uma conversão de monômero de pelo menos cerca de 90 por cento ter ocorrido.

Os haletos de estanho usados como agentes de acoplamento podem ser tetraaletos de estanho (por exemplo, tetracloretos de estanho, tetrabrometo de estanho, tetrafluoreto de estanho, ou tetraiodeto) ou trialetos de estanho. Os polímeros acoplados com trialetos de estanho têm um máximo de três ramificações, ao passo que os polímeros acoplados com tetraaletos de estanho têm um máximo de quatro ramificações. Em algumas modalidades, para induzir um nível mais elevado de ramificação, os tetraaletos de estanho podem ser usados.

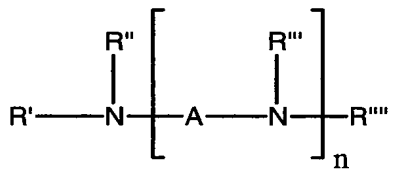
Os agentes de acoplamento de silício podem ser tetraaletos de silício (por exemplo, tetracloreto de silício, tetrabrometo de silício, tetrafluoreto de silício, ou tetraiodeto de silício) ou trialetos de silício. Os polímeros acoplados com trialetos de silício têm um máximo de três ramificações, ao passo que os polímeros acoplados com tetraaletos de silício têm um máximo de quatro ramificações. Em algumas modalidades, para induzir um nível mais elevado de ramificação, os tetraaletos de silício podem ser usados.

Uma combinação de um haleto de estanho e um haleto de silício pode ser usada para acoplar o polímero. Ao usar uma tal combinação de agentes de acoplamento de silício e estanho, propriedades melhoradas para borrachas de pneu, tais como histerese reduzida, podem ser alcançadas. Em algumas modalidades, uma combinação de agentes de acoplamento de estanho e silício é usada nos compostos de banda de rodagem de pneu que contêm tanto sílica quanto negro de fumo. A relação molar do haleto de estanho para o haleto de silício empregada no acoplamento do polímero pode ser pelo menos cerca de 20:80, pelo menos cerca de 40:60, pelo menos cerca de 60:40, pelo menos cerca de 65:35, não mais do que cerca de 80:20, não mais do que cerca de 85:15, não mais do que cerca de 90:10 ou

não mais do que cerca de 95:5.

Em algumas modalidades, pelo menos cerca de 0,01 miliequivalentes do agente de acoplamento (por exemplo, haleto de estanho, haleto de silício ou misturas dos mesmos) por 100 gramas do polímero é empregado. Em outras modalidades, não mais do que cerca de 1,5 miliequivalente do agente de acoplamento por 100 gramas de polímero ou não mais do que cerca de 4,5 miliequivalentes do agente de acoplamento por 100 gramas de polímero é usado. Em algumas modalidades, a quantidade de agente de acoplamento pode ser usada para obter a viscosidade Mooney desejada. Em alguns casos, quantidade maior de agentes de acoplamento pode resultar na produção de polímeros contendo grupos terminalmente reativos ou acoplamento insuficiente. Em algumas modalidades, um equivalente de agente de acoplamento de estanho por equivalente de lítio pode fornecer ramificação máxima. Por exemplo, se uma mistura de tetraaleto de estanho e tetraaleto de silício é usada como o agente de acoplamento, um mol do agente de acoplamento seria utilizado por quatro moles de terminações de lítio vivo. Em outros casos, onde uma mistura de trialeto de estanho e trialeto de silício é usada como o agente de acoplamento, um mole do agente de acoplamento de modo mais eficiente será utilizado para cada três moles de terminações de lítio vivo. O agente de acoplamento pode ser adicionado em uma solução de hidrocarboneto, por exemplo, em cicloexano, à mistura de polimerização no reator com mistura adequada para distribuição e reação.

Em algumas modalidades, após o acoplamento ter sido concluído, uma diamina de 1,2-etileno de alquila de quelação terciária ou um sal de metal de um álcool cíclico pode ser adicionada, e em alguns casos isto pode estabilizar o polímero acoplado. Alguns exemplos de aminas de quelação terciárias que podem ser usadas incluem, porém não estão limitadas a diaminas de alquila de quelação da fórmula estrutural:



onde n representa um número inteiro de cerca de 1 a cerca de 6, onde A representa um grupo alquileno contendo de cerca de 1 a cerca de 6 átomos de carbonos e onde R', R'', R''' e R'''' podem ser iguais ou diferentes e representam grupos alquila contendo de cerca de 1 a cerca de 6 átomos de carbonos. O grupo A alquileno pode ser da fórmula $(CH_2)_m$ onde m é um número inteiro de cerca de 1 a cerca de 6.

Em algumas modalidades, a quantidade de diamina de 1,2-etileno de alquila de quelação ou sal de metal do álcool cíclico que pode ser adicionada pode ser pelo menos cerca de 0,01 phr (partes em peso por 100 partes em peso de borracha seca), pelo menos cerca de 0,05 phr, pelo menos cerca de 0,1 phr, não mais do que cerca de 0,6 phr, não mais

do que cerca de 1 phr, ou não mais do que cerca de 2 phr. Em algumas modalidades, a quantidade de diamina de 1,2-etileno de alquila de quelação ou sal de metal do álcool cíclico adicionado ao cimento de polímero pode estabilizar o polímero.

Junto com o composto de terminação da fórmula I, os agentes de terminação podem ser usados para interromper a polimerização e "terminar" o polímero vivo. Os agentes de terminação incluem, porém não estão limitados a monoaletos de estanho, monoaletos de silício, N,N,N',N'-tetradialquildiamino-benzofenonas (por exemplo, tetrametildiaminobenzofenona e similares), N,N-dialquilamino-benzaldeídos (por exemplo, dimetilaminobenzaldeído e similares), 1,3-dialquil-2-imidazolidinonas (por exemplo, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona e similares), pirrolidinonas substituídas por 1-alquila; pirrolidinonas substituídas por 1-arila, dialquil- dicicloalquil-carbodiimidas contendo pelo menos cerca de 5 átomos de carbonos ou não mais do que cerca de 20 átomos de carbonos, e dicicloalquil-carbodiimidas contendo pelo menos cerca de 5 átomos de carbonos ou não mais do que cerca de 20 átomos de carbonos.

Após a etapa de terminação, e opcionalmente uma etapa de estabilização, ter sido concluída, o polímero pode ser recuperado do solvente orgânico. O polímero acoplado pode ser recuperado do solvente orgânico e do resíduo por meios tais como coagulação química (por exemplo, álcool), dessolventização térmica, extração de vapor, ou outros métodos adequados. Por exemplo, o polímero pode ser precipitado do solvente orgânico pela adição à solução de polímero de alcoóis inferiores contendo de 1, 2, 3, ou cerca de 4 átomos de carbono. Os exemplos, de alcoóis inferiores que podem ser usados para precipitação do polímero incluem, porém não estão limitados a metanol, etanol, álcool isopropílico, álcool normal-propila, e álcool de t-butila. A utilização de alcoóis inferiores para precipitar o polímero pode também "terminar" qualquer polímero vivo restante inativando-se os grupos finais de lítio.

Pós o polímero acoplado ser recuperado da solução, a extração de vapor pode ser empregada para reduzir o nível de compostos orgânicos voláteis no polímero acoplado. Adicionalmente, o solvente orgânico pode ser removido do polímero por secagem por tambor, secagem por extrusor, secagem a vácuo, e similares.

Um exemplo de um procedimento de extração de corrente é como segue. As soluções de polímero/hidrocarboneto são alimentadas de tanques de armazenamento ou reatores de polimerização para um extrator de corrente, que em um exemplo pode ser um vaso agitado de corrente de 500 galões nominais vaporizada. Duas turbinas de fluxo axiais girando em cerca de 210 rpm forneceram agitação no extrator. A solução de polímero/hidrocarboneto é bombeada através de um bocal que entra na base do extrator. A corrente é injetada através de dois outros bocais que entram na base do extrator. As taxas de água de reciclo e corrente são variáveis uma vez que elas são usadas para controlar a tem-

peratura e nível do extrator, respectivamente. O tensoativo é usado no extrator para ajudar a controlar a formação de tamanho de migalha de polímero. Do extrator, a suspensão de água de migalha é despejada em uma peneira agitadora horizontal para remover o volume da água livre. Na peneira agitadora, as suspensões de migalhas de 1-2% por peso de polímero são rotineiramente concentradas em cerca de 50-60% de polímero. Este material é alimentado diretamente por um expelidor Anderson 6D, que é equipado com um motor acionado por freqüência variável. O polímero que sai do expelidor é em seguida alimentado diretamente em um expansor Anderson de 11,43 cm para secagem final. Do expansor, o miolo de polímero é transportado pelo agitador para um transportador espiral para promover resfriamento adicional. Do transportador espiral, o polímero seco é deixado cair para caixas de coleta, pesado e embalado. No lugar de secador de expansor mecânico, forno de ar sob pressão convencional ou secadores transportadores podem ser usados.

Outro componente da composição de borracha é um elastômero de cis 1,4-polibutadieno especializado tendo uma microestrutura compreendida de cerca de 96 a cerca de 99 por cento de unidades cis 1,4-isoméricas, cerca de 0,1 a cerca de 1 por cento de unidades trans 1,4-isoméricas e de cerca de 1 a cerca de 3 por cento de unidades vinil 1,2-isoméricas; um peso molecular numérico médio (Mn) em uma faixa de cerca de 75.000 a cerca de 150.000 (Mn relativamente baixo para um elastômero de cis 1,4-polibutadieno) e um índice de heterogeneidade (Mw/Mn) em uma faixa de cerca de 3/1 a cerca de 5/1 (uma faixa de índice de heterogeneidade relativamente elevada ilustrando uma disparidade significante entre seus pesos moleculares numéricos médios e médios ponderados).

O elastômero de cis 1,4-polibutadieno especializado pode ser preparado, por exemplo, por polimerização de solução de solvente orgânico de monômero de 1,3-butadieno na presença de um catalisador compreendido de um composto de organoníquel ou organocobalto, um composto de organoalumínio, um composto contendo flúor, e uma difenilamina para estirenada que é exemplificada na Patente U.S. 5.451.646. Tais componentes catalisadores podem ser compreendidos de octoato de níquel, triisobutilalumínio, fluoreto de hidrogênio e difenilamina para estirenada. É considerado aqui que tal cis 1,4-polibutadieno especializado pode ser adequadamente preparado por tal polimerização sem experimentação indevida.

O índice de heterogeneidade relativamente amplo (faixa de relação de Mw/Mn de 3/1 a 5/1) do elastômero de cis 1,4-polibutadieno especializado é considerado aqui ser significante para promover o processamento melhorado da composição de borracha não vulcanizada da qual uma fração principal, em vez de uma menos, de seu componente de borracha é a borracha de cis 1,4-polibutadieno especializada, em um sentido de promover um extrusado de superfície relativamente lisa, quando comparado com borracha de elastômeros de cis 1,4-polibutadieno similar e mais típica tendo o peso molecular significantemente mais

elevado mencionado acima e índice de heterogeneidade significantemente menor em uma faixa de cerca de 1,5/1 a cerca de 2,5/1. O elastômero de cis 1,4-polibutadieno especializado é também considerado aqui ser único pelo fato de que é configurado com um nível, ou grau de ramificação.

Em uma modalidade, a composição de borracha inclui de cerca de 40 a cerca de 10 phr da borracha de polibutadieno especializada. A borracha de polibutadieno especializada adequada está comercialmente disponível, tal como Budene® 4001 de Goodyear e similares.

A frase "borracha ou elastômero contendo insaturação olefínica" é pretendida incluir tanto borracha natural quanto duas várias formas de recuperadas e brutas bem como várias borrachas sintéticas. Na descrição desta invenção, os termos "borracha" e "elastômero" podem ser usados alternadamente, a menos que de outro modo prescrito. Os termos "composição de borracha", "borracha composta" e "composto de borracha" são usados alternadamente para se referir a borracha que foi combinada ou misturada com vários ingredientes e materiais, e tais termos são bem conhecidos por aqueles tendo experiência na técnica de composição de borracha ou mistura de borracha.

A composição de borracha vulcanizável pode incluir de cerca de 50 a cerca de 150 phr de sílica.

Os pigmentos siliciosos comumente empregados que podem ser usados no composto de borracha incluem pigmentos (sílica) siliciosos precipitados e pirogênicos convencionais, embora as sílicas precipitadas sejam preferidas. Os pigmentos siliciosos convencionais preferivelmente empregados nesta invenção são sílicas precipitadas tais como, por exemplo, aquelas obtidas pela acidificação de um sílicato solúvel, por exemplo, sílicato de sódio.

Tais sílicas convencionais podem ser caracterizadas, por exemplo, por ter uma área de superfície BET, como medido usando gás de nitrogênio, preferivelmente 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 a área de superfície é descrito no Journal of the American Chemical Society, Volume 60, Página 304 (1930).

A sílica convencional pode também 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.

A sílica convencional pode ser esperada ter um tamanho de partícula final médio, por exemplo, na faixa de 0,01 a 0,05 micron como determinado pelo microscópio eletrônico, embora as partículas de sílica possam ser ainda menores, ou possivelmente maiores, no tamanho.

Várias sílicas comercialmente disponíveis podem ser usadas, tais como, somente,

por exemplo, aqui e sem limitação, sílicas comercialmente disponível de PPG Industries sob o nome comercial Hi-Sil com designações 210, 243, etc; sílicas disponibilizadas por Rhodia, com, por exemplo, designações de Z1165MP e Z165GR e sílicas disponibilizadas por Degussa AG com, por exemplo, designações VN2 e VN3, etc.

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. Os exemplos representativos de tais negros de fumo incluem N110, N121, N134, N220, N231, N234, N242, N293, N299, S315, 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. Estes negros de fumo têm absorções de iodo variando de 9 a 145 g/kg e número de DBP variando de 34 a 150 $cm^3/100$ g.

A composição de borracha vulcanizável pode incluir tanto sílica quanto negro de fumo em uma concentração combinada de cerca de 20 a cerca de 100 phr, em qualquer relação de peso de sílica para negro de fumo. Em uma modalidade, a composição de borracha vulcanizável inclui tanto sílica quanto negro de fumo aproximadamente nas mesmas quantidades em peso, isto é, uma relação de peso de cerca de 1.

Outras cargas podem ser usadas na composição de borracha incluindo, porém não limitadas a, cargas particuladas incluindo polietileno de peso molecular ultra elevado (UHMWPE), géis de polímero particulado tais como aqueles descritos nas Patentes U.S. Nos. 6.242.534; 6.207.757; 6.133.364; 6.372.857; 5.395.891; ou 6.127.488, e carga de compósito de amido plastificada tal como aquela descrita na Patente U.S. No. 5.672.639.

Pode ser preferido ter a composição de borracha para uso no componente de pneu para adicionalmente conter um composto de organossilício contendo enxofre convencional. Os exemplos de compostos de organossilício contendo enxofre adequados são da fórmula:

$$Z — Alk — S_n — Alk — ZVIII$$

na qual Z é selecionado do consistindo em

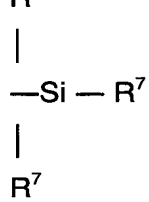
$$\begin{array}{c} R^6R^6R^7 \\ | \; | \; | \\ —Si — R^6—Si — R^7— Si — R^7 \\ | \; | \; | \\ R^7,R^7 \text{and} R^7 \end{array}$$

onde R^6 é um grupo alquila de 1 a 4 átomos de carbonos, cicloexila ou fenila; R^7 é alcóxi de 1 a 8 átomos de carbonos, ou cicloalcóxi de 5 a 8 átomos de carbonos; Alk é um hidrocarboneto divalente de 1 a 18 átomos de carbonos e n é um número inteiro de 2 a 8.

Os exemplos específicos de compostos de organossilício contendo enxofre que podem ser usados de acordo com a presente invenção incluem: dissulfeto de 3,3′-

bis(trimetoxissililpropil), dissulfeto de 3,3'-bis (trietoxissililpropil), tetrassulfeto de 3,3'-bis(trietoxissililpropil), octassulfeto de 3,3'-bis(trietoxissililpropil), tetrassulfeto de 3,3'-bis(trimetoxissililpropil), tetrassulfeto de 2,2'-bis(trietoxissililetil), trissulfeto de 3,3'-bis(trimetoxissililpropil), trissulfeto de 3,3'-bis(trietoxissililpropil), dissulfeto de 3,3'-bis(tributoxissililpropil), hexassulfeto de 3,3'-bis(trimetoxissililpropil), octassulfeto de 3,3'-bis(trimetoxissililpropil), tetrassulfeto de 3,3'-bis(trioctoxissililpropil), dissulfeto de 3,3'-bis(triexoxissililpropil), trissulfeto de 3,3'-bis(tri-2''-etilexoxissililpropil), tetrassulfeto de 3,3'-bis(triisooctoxissililpropil), dissulfeto de 3,3'-bis(tri-t-butoxissililpropil), tetrassulfeto de 2,2'-bis(metóxi dietóxi silil etil), pentassulfeto de 2,2'-bis(tripropoxissililetil), tetrassulfeto de 3,3'-bis(triciclonexoxissililpropil), trissulfeto de 3,3'-bis(triciclopentoxissililpropil), tetrassulfeto de 2,2'-bis(tri-2''-metilcicloexoxissililetil), tetrassulfeto de bis(trimetoxissililmetil), 3-metóxi etóxi propoxissilil 3'-dietoxibutoxi-sililpropiltetrassulfeto, dissulfeto de 2,2'-bis(dimetil methoxissililetil), trissulfeto de 2,2'-bis(dimetil sec.butoxissililetil), tetrassulfeto de 3,3'-bis(metil butiletoxissililpropil), tetrassulfeto de 3,3'-bis(di t-butilmetoxissililpropil), trissulfeto de 2,2'-bis(fenil metil metoxissililetil), tetrassulfeto de 3,3'-bis(difenil isopropoxissililpropil), dissulfeto de 3,3'-bis(difenil cicloexoxissililpropil), tetrassulfeto de 3,3'-bis(dimetil etilmercaptossililpropil), trissulfeto de 2,2'-bis(metil dimetoxissililetil), tetrassulfeto de 2,2'-bis(metil etoxipropoxissililetil), tetrassulfeto de 3,3'-bis(dietil metoxissililpropil), dissulfeto de 3,3'-bis(etil di-sec. butoxissililpropil), dissulfeto de 3,3'-bis(propil dietoxissililpropil), trissulfeto de 3,3'-bis(butil dimetoxissililpropil), tetrassulfeto de 3,3'-bis(fenil dimetoxissililpropil), tetrassulfeto de 3-fenil etoxibutoxissilil 3'-trimetoxissililpropil, tetrassulfeto de 4,4'-bis(trimetoxissililbutil), tetrassulfeto de 6,6'-bis(trietoxissililexil), dissulfeto de 12,12'-bis(triisopropoxissilil dodecil), tetrassulfeto de 18,18'-bis(trimetoxissililoctadecil), tetrassulfeto de 18,18'-bis(tripropoxissililoctadecenil), tetrassulfeto de 4,4'-bis(trimethoxissilil-buten-2-il), tetrassulfeto de 4,4'-bis(trimetoxissililcicloexileno), trissulfeto de 5,5'-bis(dimetoximetilsililpentil), tetrassulfeto de 3,3'-bis(trimetoxissilil-2-metilpropil), dissulfeto de 3,3'-bis(dimetoxifenilsilil-2-metilpropil).

Os compostos de organossilício contendo enxofre preferidos são os sulfetos de 3,3'-bis(trimetóxi ou trietóxi sililpropil). Os compostos mais preferidos são dissulfeto de 3,3'-bis(trietoxissililpropil) e tetrassulfeto de 3,3'-bis(trietoxissililpropil). Portanto, como para a fórmula VIII, preferivelmente Z é



onde R^7 é um alcóxi de 2 a 4 átomos de carbonos, com 2 átomos de carbonos sen-

do particularmente preferidos; alq é um hidrocarboneto divalente de 2 a 4 átomos de carbonos com 3 átomos de carbonos sendo particularmente preferidos; e n é um número inteiro de 2 a 5 com 2 e 4 sendo particularmente preferidos.

Em outra modalidade, os compostos de organossilício contendo enxofre adequados incluem os compostos descritos na Patente U.S. No. 6.608.125. Em uma modalidade, os compostos de organossilício contendo enxofre incluem 3-(octanoiltio)-1-propiltrietoxissilano, $CH_3(CH_2)_6C(=O)$ —S—$CH_2CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$, que está comercialmente disponível como NXT™ de Momentive Performance Materials.

Em outra modalidade, os compostos de organossilício contendo enxofre adequados incluem os compostos descritos na Publicação U.S. 2006/0041063. Em uma modalidade, os compostos de organossilício contendo enxofre incluem o produto de reação de diol com base em hidrocarboneto (por exemplo, 2-metil-1,3-propanediol) com S-[3-(trietoxissilil)propil] tiooctanoato. Em uma modalidade, o composto de organossilício contendo enxofre é NXT-Z™ de Momentive Performance Materials.

Em outra modalidade, os compostos de organossilício contendo enxofre adequados incluem aqueles descritos na Publicação de Patente U.S. No. 2003/0130535. Em uma modalidade, o composto de organossilício contendo enxofre é Si-363 de Degussa.

A quantidade do composto de organossilício contendo enxofre da fórmula I em uma composição de borracha variará dependendo no nível de outros aditivos que são usados. Geralmente falando, a quantidade do composto da fórmula I variará de 0,5 a 20 phr. Preferivelmente, a quantidade variará de 1 a 10 phr.

É facilmente entendido por aqueles tendo experiência na técnica que a composição de borracha seria composta por métodos geralmente conhecidos na técnica de composição de borracha, tal como mistura de várias borrachas constituintes vulcanizáveis por enxofre com vários materiais aditivos comumente usados tais como, por exemplo, doadores de enxofre, auxiliares de cura, tais como ativadores e retardantes e aditivos de processamento, tais como óleos, resinas incluindo resinas aderentes e plastificantes, cargas, pigmentos, ácido graxo, óxido de zinco, ceras, antioxidantes e antiozonantes e agentes peptizantes. Como conhecido por aqueles versados na técnica, dependendo do uso pretendido do material (borracha) vulcanizável por enxofre e vulcanizado por enxofre, os aditivos mencionados acima são selecionados e comumente usados em quantidades convencionais. Os exemplos representativos de doadores de enxofre incluem enxofre elementar (enxofre livre), um dissulfeto de amina, polissulfeto polimérico e aduções de olefina de enxofre. Preferivelmente, o agente de vulcanização por enxofre é enxofre elementar. O agente de vulcanização por enxofre pode ser usado em uma quantidade variando de 0,5 a 8 phr, com uma faixa de 1,5 a 6 phr sendo preferida. As quantidades típicas de resinas aderentes, se usadas, compreendem cerca de 0,5 a cerca de 10 phr, geralmente cerca de 1 a cerca de 5 phr. As quantidades típi-

cas de auxiliares de processamento compreendem cerca de 1 a cerca de 50 phr. Tais auxiliares de processamento podem incluir, por exemplo, óleos aromático, naftênico, parafínico e de PCA baixo (aromático policíclico) tais como óleos de processamento de MES, TDAE, naftênico pesado, e de SRAE. As quantidades típicas de antioxidantes compreendem cerca de 1 a cerca de 5 phr. Os antioxidantes representativos podem ser, por exemplo, difenil-p-fenilenodiamina e outros, tais como, por exemplo, aqueles descritos em The Vanderbilt Rubber Handbook (1978), páginas 344 até 346. As quantidades típicas de anti-ozonizantes compreendem cerca de 1 a 5 phr. As quantidades típicas de ácidos graxos, se usados, que podem incluir ácido esteárico compreendem cerca de 0,5 a cerca de 3 phr. As quantidades típicas de óxido de zinco compreendem cerca de 2 a cerca de 5 phr. As quantidades típicas de ceras compreendem cerca de 1 a cerca de 5 phr. Geralmente as ceras microcristalinas são usadas. As quantidades típicas de peptizantes compreendem cerca de 0,1 a cerca de 1 phr. Os peptizantes típicos podem ser, por exemplo, dissulfeto de pentaclorotiofenol e dibenzamidodifenila.

Os aceleradores são usados para controlar o tempo e/ou temperatura requeridos para vulcanização e para melhorar as propriedades do vulcanizado. Em uma modalidade, um sistema acelerador único pode ser usado, isto é, acelerador primário. O acelerador primário(s) pode ser usado em quantidades totais variando de cerca de 0,5 a cerca de 4, preferivelmente cerca de 0,8 a cerca de 1,5, phr. Em outra modalidade, as combinações de um acelerador secundário podem ser usadas com o acelerador secundário sendo usado em quantidades menores, tais como de cerca de 0,05 a cerca de 3 phr, para ativar e melhorar as propriedades do vulcanizado. As combinações destes aceleradores podem ser esperadas produzir um efeito sinérgico nas propriedades finais e são um pouco melhores do que aquelas produzidas por uso de qualquer acelerador sozinho. Além disso, os aceleradores de ação retardada podem ser usados os quais não são afetados por temperaturas de processamento normais, porém produzem uma cura satisfatória em temperaturas de vulcanização ordinárias. Os retardantes de vulcanização também podem ser usados. Os tipos adequados de aceleradores que podem ser usados na presente invenção são aminas, dissulfetos, guanidinas, tiouréias, tiazóis, tiurams, sulfenamidas, ditiocarbamatos e xantatos. Preferivelmente, o acelerador primário é uma sulfenamida. Se um segundo acelerador for usado, o acelerador secundário será preferivelmente um composto de guanidina, ditiocarbamato ou tiuram.

A mistura da composição de borracha pode ser concluída por métodos conhecidos por aqueles tendo experiência 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 chamado o estágio de mistura "produtiva" no qual a mistura tipicamente

ocorre em uma temperatura, ou temperatura final, menor do que a temperatura(s) de mistura do que o estágio(s) de mistura não produtiva precedente. Os termos estágios de mistura "não produtiva" e "produtiva" são bem conhecidos por aqueles tendo experiência na técnica de mistura de borracha. A composição de borracha pode ser submetida a uma etapa de mistura termomecânica. A etapa de mistura termomecânica geralmente compreende um trabalho mecânico em um misturador extrusor durante um período de tempo adequado para 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.

A composição de borracha pode ser incorporada em uma variedade de componentes de borracha do pneu. Por exemplo, o componente de borracha pode ser uma banda de rodagem (incluindo a tampa da banda de rodagem e a base da banda de rodagem), parede lateral, topo, friccionantes, inserção de parede lateral, camada de arame ou forro interno. Preferivelmente, o composto é uma banda de rodagem.

O pneu pneumático da presente invenção pode ser um pneu de veículo de corrida, pneu de veículo de passageiro, pneu de aeronave, de veículo agrícola, de veículo de terraplenagem, de veículo de estrada, pneu de caminhão, e similares. Preferivelmente, o pneu é um pneu de veículo de passageiro ou de caminhão. O pneu também pode ser um radial ou inclinado, com um radial sendo preferido.

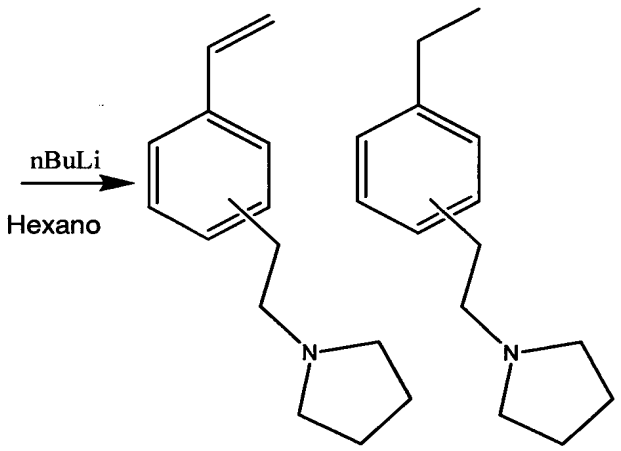
A vulcanização do pneu pneumático da presente invenção é geralmente realizada em temperaturas convencionais variando de cerca de 100°C a 200°C. Preferivelmente, a vulcanização é conduzida em temperaturas variando de cerca de 110°C a 180°C. Quaisquer dos processos de vulcanização usuais pode ser usado tal como aquecimento em uma prensa ou molde, aquecendo com ar quente ou vapor superaquecido. Tais pneus podem ser construídos, formados, moldados e curados por vários métodos que são conhecidos e serão facilmente evidentes para aqueles tendo experiência em tal técnica.

Os seguintes exemplos são apresentados para os propósitos de ilustrar e não limitar a presente invenção. Todas as partes são partes em peso a menos que especificamente identificado de outro modo.

Exemplo 1

Preparação de Pirrolidinoetilestireno de co-monômero funcional (PES): A seguinte equação mostra a reação total para a preparação de PES.

Pirrrolidina + benzeno de divinila



I II

Os produtos desejados são uma mistura de 3- e 4- (2-pirrolidinoetil) estireno (I) ao mesmo tempo em que os subprodutos menores são uma mistura de 3- e 4-(2-pirrolidinoetil)-1-etil benzeno (II) que é formado da impureza em benzeno de divinila (DVB).

Equipmento: Reator de 1L capaz de operar em cerca de 0°C, conjunto de Destilação capaz de alcançar 150°C e 5 mm-Hg ou vácuo melhor, GC para determinação de pureza - HP 5890A ou receita equivalente.

Reação	Partes	Peso	Volume
Solvente hexano	356,6312	310,79 g	471,60 ml
N Pirrolidina	100,0000	85,00 g	99,77 ml
Vinil 80% de DVB	228,8210	194,50 g	0,06 gal
Li n-BuLi 1,60M	13,1898	11,21 g	16,60 ml
Densidade 0,751 g/ml Total	694,4522	601,54 g	800,77 ml
Terminação Isopropanol	2,8168	2,3943 g	3,0501 ml
Estabilização Prostab 5415 5000ppm	3,5385	3,0077 g	N/A

Estabilização	Modificador/Li	N/vinila	N/Li	Ativos	SS/Li
5000 ppm	0,00	1,00	45,00	40,00%	1,50

As impurezas tal como água e t-butilcatecol (tBC) foram removidas dos materiais de partida uma vez que elas podem reagir com n-BuLi. Pirrolidina e hexano são secados em peneiras moleculares 3A e DVB é secado em alumina. Prostab® 5415 é bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-il)sebacato.

Procedimentos Sintéticos e de Purificação. Reação:

Hexano, pirrolidina, e DVB foram transferidos no reator. Os teores foram resfriados a 5°C ou menos. nBuLi foi adicionado lentamente para manter a temperatura na faixa de 0°C a 5°C. Se a temperatura excedeu a faixa, a adição de nBuLi foi suspensa até que a temperatura voltasse ao normal. A solução teve uma cor verde bastante intensa durante a reação, porém voltou a ficar vermelha amarronzada no final. O progresso da reação foi monitorado tomando-se as amostras de GC. 80% a 85% de conversão indicaram uma abordagem para o final da reação. No final da reação, o Li ativo foi terminado por injeção de isopropanol. Prostab 5415 foi usado como um estabilizador para prevenir a polimerização.

Purificação

O estabilizador Prostab preveniu a polimerização rápida de ocorrer durante a destilação, que pode produzir pouco ou nenhum produto desejado. A mistura foi transferida em um frasco de fundo redondo junto com lascas em ebulição. A pressão foi diminuída lentamente usando uma bomba a vácuo para obter um vácuo de cerca de 1-2 mm Hg. A temperatura ambiente foi mantida para remover hexano e pirrolidina. Quando a ebulição parou, a temperatura foi aumentada para cerca de 60°C – 90°C para remover o DVB não reagido. A ebulição provavelmente parou quando todo o DVB não reagido foi removido uma vez que o produto principal ferverá em cerca de 120°C.

Os tempos de retenção para os materiais alvos usando o método acima foram

Estireno de 3-(2-pirrolidinoetil) = 24,473 minutos

Estireno de 4-(2-pirrolidinoetil) = 25,370 minutos

Os tempos de retenção para as impurezas, produtos de reação da pirrolidina com 3 & 4 etil benzeno foram

Benzeno de 3-(2-pirrolidinoetil)-1-etila = 22,922 minutos

Benzeno de 4-(2-pirrolidinoetil)-1-etila = 23,640 minutos

Exemplo 2

Preparação de polímero de controle: As polimerizações foram realizadas em um reator de batelada de vinte e sete galões sob agitação moderada e atmosfera de nitrogênio inerte. O reator foi equipado com um agitador de velocidade variável com 2 AFTs (turbina de fluxo axial). O aquecimento e resfriamento para controlar a temperatura do reator foi concluído com um glicol circulando pela jaqueta de reator. O glicol foi aquecido com vapor quando necessário. Antes da polimerização, o reator foi carregado com hexano seco e extinto com n-BuLi para minimizar o nível do recuperador. A pré-mistura consistindo em uma solução diluída de 25/75 peso/peso de estireno/butadieno em hexano foi secada em um leito de sílica gel e mantida em um vaso até que necessária. Uma quantidade pesada desta pré-mistura de monômero seco foi transferida no reator. O reator foi aquecido a um ponto de fixação de 65,55°C; o TMEDA (tetrametileltilenodiamina) modificador foi pressionado no rea-

tor. Após misturá-lo, o inciador de n-BuLi foi pressionado no reator. A reação foi em seguida permitida realizar seu curso e o dado de conversão foi determinado gravimetricamente ou por análise de cromatografia de gás (GC) de monômero residual. As polimerizações foram terminadas após a conversão completa ter sido alcançada tratando-se com isopropanol. A viscosidade Mooney do polímero alvo foi 40 com uma temperatura de transição vítrea de aproximadamente -25°C. Antes da finalização de polímero através da extração de corrente, 0,5 phr de antioxidante Polystay K foi adicionado como antioxidante.

Exemplo 3

Preparação de polímeros terminados por TEOS: Os polímeros terminados por TEOS foram preparados como descrito no Exemplo 2 com a exceção que a terminação de isopropanol foi substituída com a adição de 1 molar equivalente de TEOS por mole de butil-lítio usado para iniciar a polimerização. A viscosidade Mooney de base antes da terminação foi aproximadamente 40 para todos os polímeros e Tg foi -25°C.

Exemplo 4

Preparação de polímeros terminados por TEOS com monômeros PES: Os polímeros terminados em TEOS com monômeros PES foram preparados como descrito no Exemplo 3 com a exceção que 0,25% em peso de co-monômero de PES foi adicionado à pré-mistura de estireno/butadieno antes da iniciação. A viscosidade Mooney de base antes da terminação foi aproximadamente 40 para todos os polímeros e Tg foi -25°C.

Exemplo 5

Três tipos de polímero foram preparados como descrito no Exemplo 2 (polímero de controle), Exemplo 3 (polímero de TEOS) e Exemplo 4 (polímero de PES-TEOS).

Tabela 1 mostra a caracterização dos 3 polímeros

Tabela 1: Caracterização do Polímero

Polímero	Controle (a)	TEOS (b)	PES-TEOS (c)
ML(1+4) 100C	40	61	69
Tg (ponto médio)	G28,0	-26,8	-27,2
% de estireno	24,8	25,0	25,0
% de vinila	40,2	38,3	37,4

Ao mesmo tempo em que certas modalidades e detalhes representativos foram mostrados para o propósito de ilustrar a invenção objeto, será evidente para aqueles versados nesta técnica que várias alterações e modificações podem ser feitas aqui sem afastar-se do escopo da invenção objeto.

REIVINDICAÇÕES

1. Pneu pneumático, onde um componente, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende uma composição de borracha vulcanizável compreendendo, com base em 100 partes em peso de elastômero (phr),

(A)de cerca de 60 a cerca de 90 phr de um polímero compreendendo

(1) um grupo de terminação fornecido de um composto de terminação

$X_nSi(OR)_mR'_{4-m-n}$

onde X é um átomo de cloro, um átomo de bromo ou um átomo de iodo, R é um grupo alquila com de cerca de 1 carbono a cerca de 7 carbonos, R' é um grupo alquila com cerca de 1 carbono a cerca de 20 carbonos, um grupo arila, um grupo vinila ou um grupo alquila halogenado, m é um número inteiro de cerca de 1 a cerca de 4, n é um número inteiro de cerca de 0 a cerca de 2, e uma soma de n e m é de 1 a 4;

(2) unidades de repetição compreendendo:

(a) uma unidade de repetição fornecida de um monômero de diolefina conjugado, e

(b) uma unidade de repetição fornecida de um monômero de amina;

(B)de cerca de 40 a cerca de 10 phr de polibutadieno tendo uma microestrutura compreendida de cerca de 96 a cerca de 99 por cento de unidades cis 1,4-isoméricas, cerca de 0,1 a cerca de 1 por cento de unidades trans 1,4-isoméricas e de cerca de 1 a cerca de 3 por cento de unidades vinil 1,2-isoméricas; um peso molecular numérico médio (Mn) em uma faixa de cerca de 75.000 a cerca de 150.000 e um índice de heterogeneidade (Mw/Mn) em uma faixa de cerca de 3/1 a cerca de 5/1; e

(C)de cerca de 50 a cerca de 150 phr de sílica.

2. Pneu pneumático, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a referida composição de borracha vulcanizável compreende de cerca de 50 a cerca de 100 phr de sílica.

3. Pneu pneumático, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que, o referido componente é selecionado do grupo que consiste em tampa de banda de rodagem, base de banda de rodagem, parede lateral, topo, friccionantes, inserção de parede lateral, camada de arame ou forro interno.

4. Pneu pneumático, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o referido componente é uma tampa de banda de rodagem ou base de banda de rodagem.

5. Pneu pneumático, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a referida composição de borracha vulcanizável também compreende de cerca de 5 a cerca de 50 phr de negro de fumo.

6. Pneu pneumático, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a referida composição de borracha vulcanizável compreende sílica e negro de fumo

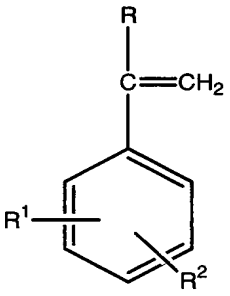
em uma concentração combinada de cerca de 20 a cerca de 100 phr.

7. Pneu pneumático, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a referida composição de borracha vulcanizável compreende sílica e negro de fumo em uma concentração combinada de cerca de 20 a cerca de 100 phr e uma relação de peso de cerca de 1.

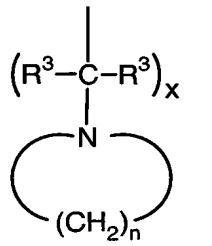
8. Pneu pneumático, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o monômero de amina é um monômero de estireno de amina.

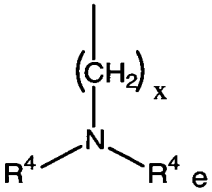
9. Polímero, de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o monômero de estireno de amina tem uma fórmula selecionada do grupo que consiste em

(a)

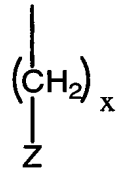


onde R é um grupo alquila com cerca de 1 átomo de carbono a cerca de 10 átomos de carbono ou um átomo de hidrogênio; R^1 e R^2 podem ser iguais ou diferentes e é hidrogênio ou um grupo funcional de amina; R^1 e R^2 são ambos átomos de hidrogênio; e R^1 e R^2 é uma fração selecionada de:





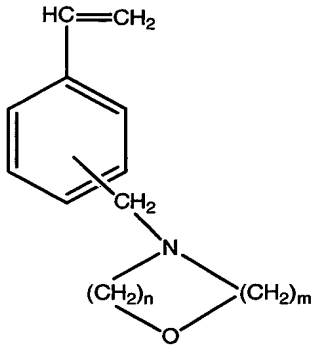
e



onde R^3 na unidade de repetição e em unidades de repetição diferentes podem ser iguais ou diferentes e são átomos de hidrogênio ou grupos alquila com de cerca de 1 átomo de carbono a cerca de 4 átomos de carbonos; n é de cerca de 1 a cerca de 10; e x é de cer-

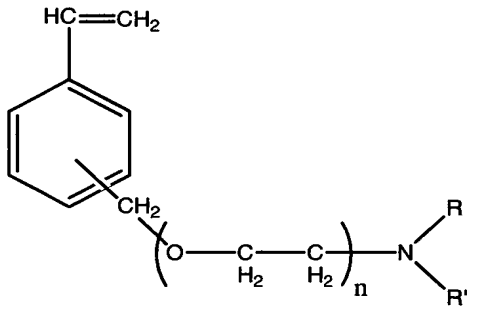
ca de 1 a cerca de 10; R^4 pode ser igual ou diferente e é selecionado do grupo consistindo em grupos alquila contendo de cerca de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, grupos arila, grupos alila, e grupos alquilóxi tendo a fórmula estrutural $-(CH_2)_y-O-(CH_2)_z-CH_3$, onde y é um número inteiro de cerca de 1 a cerca de 10, e z é um número inteiro de cerca de 1 a cerca de 10; e Z é um composto heterocíclico contendo nitrogênio;

(b)



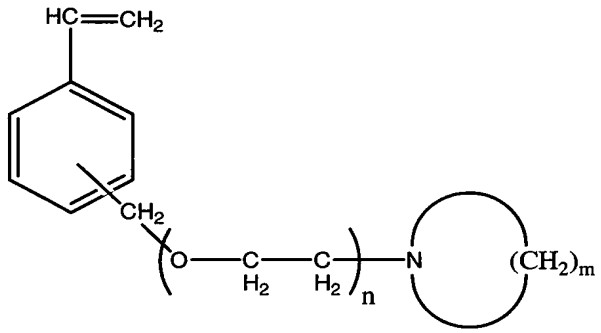
onde n é um número inteiro de cerca de 1 a cerca de 10 e m é um número inteiro de cerca de 1 a cerca de 10;

(c)



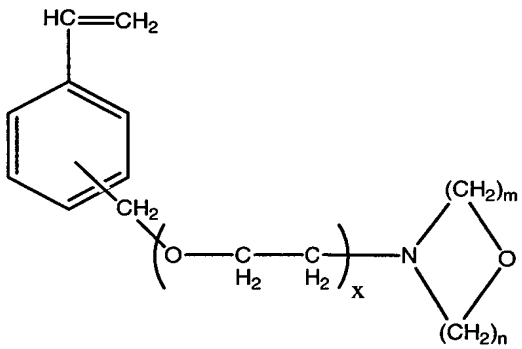
onde n é um número inteiro de cerca de 1 a cerca de 10, e R e R' podem ser iguais ou diferentes e são grupos alquila de cerca de 1 átomo de carbono a cerca de 10 átomos de carbono;

(d)



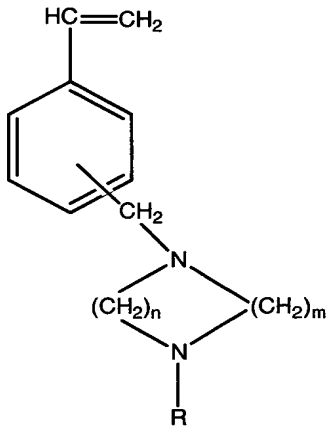
onde n é um número inteiro de cerca de 1 a cerca de 10 e m é um número inteiro de cerca de 4 a cerca de 10;

(e)



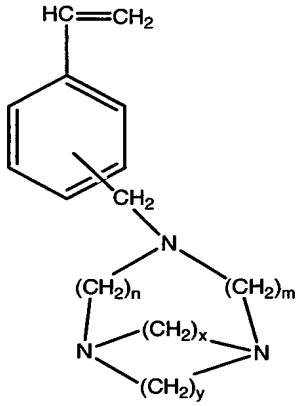
onde x é um número inteiro de cerca de 1 a cerca de 10, n é um número inteiro de cerca de 1 a cerca de 10 e m é um número inteiro de cerca de 1 a cerca de 10;

(f)



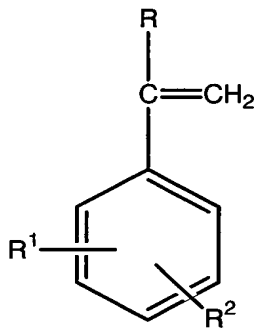
onde R é um átomo de hidrogênio ou um grupo alquila com de cerca de 1 átomo de carbono a cerca de 10 átomos de carbono; n é um número inteiro de cerca de 1 a cerca de 10; m é um número inteiro de cerca de1 a cerca de 10; e

(g)

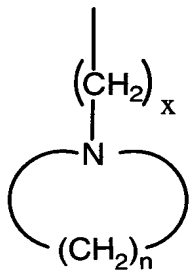


onde n é um número inteiro de cerca de 1 a cerca de 10, m é um número inteiro de cerca de 1 a cerca de 10, x é um número inteiro de cerca de 1 a cerca de 10, e y é um número inteiro de cerca de 1 a cerca de 10.

10. Pneu pneumático, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o monômero de amina é



onde R é um grupo alquila com de cerca de 1 átomo de carbono a cerca de 10 átomos de carbono ou um átomo de hidrogênio; R^1 e R^2 não são ambos átomos de hidrogênio, e R^1 e R^2 são frações selecionadas da fórmula:



onde n é de cerca de 1 a cerca de 10 e x é de cerca de 1 a cerca de 10.

RESUMO

"PNEU PNEUMÁTICO"

A presente invenção está voltada a um pneu pneumático tendo um componente compreendendo uma composição de borracha vulcanizável compreendendo, com base em 100 partes em peso de elastômero (phr),

(A)de cerca de 60 a cerca de 90 phr de um polímero compreendendo

(1) um grupo de terminação fornecido de um composto de terminação

$X_nSi(OR)_mR'_{4-m-n}$

onde X é um átomo de cloro, um átomo de bromo ou um átomo de iodo, R é um grupo alquila com cerca de 1 carbono a cerca de 7 carbonos, R' é um grupo alquila com cerca de 1 carbono a cerca de 20 carbonos, um grupo arila, um grupo vinila ou um grupo alquila halogenado, m é um número inteiro de cerca de 1 a cerca de 4, n é um número inteiro de cerca de 0 a cerca de 2, e uma soma de n e m é de 1 a 4;

(2) unidades de repetição compreendendo:

(a) uma unidade de repetição fornecida de um monômero de diolefina conjugado, e

(b) uma unidade de repetição fornecida de um monômero de amina;

(B)de cerca de 40 a cerca de 10 phr de polibutadieno tendo uma microestrutura compreendida de cerca de 96 a cerca de 99 por cento de unidades cis 1,4-isoméricas, cerca de 0,1 a cerca de 1 por cento de unidades trans 1,4-isoméricas e de cerca de 1 a cerca de 3 por cento de unidades vinil 1,2-isoméricas; um peso molecular numérico médio (Mn) em uma faixa de cerca de 75.000 a cerca de 150.000 e um índice de heterogeneidade (Mw/Mn) em uma faixa de cerca de 3/1 a cerca de 5/1; e

(C)de cerca de 50 a cerca de 150 phr de sílica.