



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

(11) BR 102013024929-7 B1



(22) Data do Depósito: 27/09/2013

(45) Data de Concessão: 16/06/2020

(54) Título: ELASTÔMERO FUNCIONALIZADO, COMPOSIÇÃO DE BORRACHA, PNEU PNEUMÁTICO E MÉTODO PARA FABRICAR UM ELASTÔMERO FUNCIONALIZADO

(51) Int.Cl.: C08L 9/00; C08G 77/42; C08G 77/392; C08F 2/38.

(52) CPC: C08L 9/00; C08G 77/42; C08G 77/392; C08F 2/38.

(30) Prioridade Unionista: 12/10/2012 US 13/650.772.

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

(72) Inventor(es): LEENA NEBHANI.

(57) Resumo: POLÍMERO FUNCIONALIZADO, COMPOSIÇÃO DE BORRACHA E PNEU PNEUMÁTICO É divulgado um elastômero funcionalizado da fórmula I, onde R2 e R3 são, independentemente, alquila C1 a C8 ou alcóxi C1 a C8, com a condição de que pelo menos dois de R1, R2 e R3 são alcóxi C1 a C8; R4 é alcanodi-ila C1 a C8, arileno C1 a C8, alquilarileno C1 a C8, arilalcanodi-ila C1 a C8, ou uma ligação covalente; R5 é alcanodi-ila C2; Si é silício; X e enxofre ou oxigênio; e P é um dieno com elastômero base, e n é 1 ou 2

“ELASTÔMERO FUNCIONALIZADO, COMPOSIÇÃO DE BORRACHA, PNEU PNEUMÁTICO E MÉTODO PARA FABRICAR UM ELASTÔMERO FUNCIONALIZADO”

Fundamentos da Invenção

[001] Os metais dos Grupos I e II da tabela periódica são comumente usados para iniciar a polimerização de monômeros em polímeros. Por exemplo, lítio, bário, magnésio, sódio, e potássio são metais que são frequentemente utilizados em tais polimerizações. Os sistemas de iniciador deste tipo são de grande importância comercial, uma vez que eles podem ser usados para produzir polímeros regulados estéreo. Por exemplo, os iniciadores de lítio podem ser utilizados para iniciar a polimerização aniônica de isopreno em borracha de poli-isopreno sintético ou para iniciar a polimerização de 1,3-butadieno em borracha de polibutadieno tendo a micro estrutura desejada.

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

[003] Os polímeros emborrachados feitos através de técnicas de polimerização viva são, tipicamente, compostos com enxofre, aceleradores, antidegradantes, um enchedor, tais como negro de carbono, sílica ou amido, e outros produtos químicos de borracha desejados e depois são subsequentemente vulcanizados ou curados na forma de um artigo útil, tal como um pneu ou uma correia de transmissão de energia. Foi estabelecido que, as propriedades físicas de tais borrachas curadas dependem do grau a que o enchedor é homogenicamente disperso por toda a borracha. Isto é, por sua vez, relacionado ao nível de afinidade que o enchedor tem para o polímero emborrachado particular. Isto pode ser de importância prática para melhorar as características físicas de artigos de borracha que são feitos utilizando tais composições de borracha. Por exemplo, as características de resistên-

cia e tração ao rolamento de pneus podem ser aperfeiçoadas melhorando a afinidade do negro de carbono e/ou sílica ao polímero emborrachado utilizado. Portanto, seria altamente desejável melhorar a afinidade de um determinado polímero emborrachado para enchedores, tais como negro de carbono e sílica.

[004] Em formulações de banda de rodagem de pneu, a melhor interação entre o enchedor e o polímero emborrachado resulta em histerese mais baixa e, conseqüentemente, pneus feitos com tais formulações de borracha têm resistência ao rolamento mais baixa. Os valores de tan delta baixos a 60 °C são indicativos de histerese baixa e, conseqüentemente, os pneus feitos utilizando tais formulações de borracha com valores de tan delta baixos a 60 °C normalmente apresentam resistência ao rolamento mais baixa. A melhor interação entre o enchedor e o polímero emborrachado em formulações de banda de rodagem de pneu também, tipicamente, resulta em valores de tan delta mais altos a 0 °C que são indicativos de melhores características de tração.

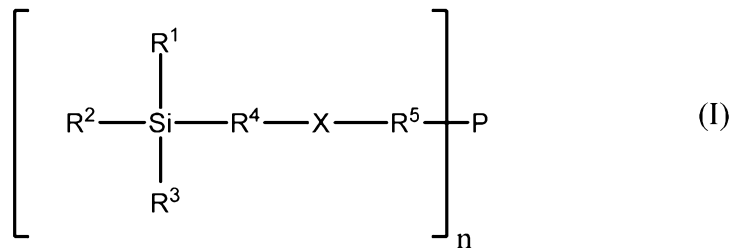
[005] A interação entre borracha e negro de carbono foi atribuída a uma combinação de absorção física (força de Van der Waals) e quimissorção entre o oxigênio contendo grupos funcionais na superfície do negro de carbono e da borracha (veja, D. Rivin, J. Aron, e A. Medalia, *Rubber Chem. & Technol.* 41, 330 (1968) e A. Gessler, W. Hess, e A. Medalia, *Plast. Rubber Process*, 3, 141 (1968)). Várias outras técnicas de modificação química, especialmente para borracha de estireno-butadieno feitas por polimerização em solução (S-SBR), também foram descritas para reduzir a perda de histerese melhorando as interações polímero-enchedor. Em uma destas técnicas, a extremidade da cadeia de borracha em solução é modificada com aminobenzofenona. Isto melhora muito a interação entre o polímero e os grupos contendo oxigênio na superfície do negro de carbono (veja, N. Nagata, *Nippon Gomu Kyokaishi*, 62, 630 (1989)). A ligação de polímeros em solução aniônica é um outro método de modificação da extremidade da cadeia comumente usado que auxilia a interação polímero-enchedor supostamente por meio do aumento da reação com os grupos quinona na superfície do negro de carbono. O efeito desta interação é reduzir a agregação entre partículas do negro de carbono que, por sua vez, melhora a dispersão e finalmente

reduz à histerese.

Sumário da Invenção

[006] A presente invenção fornece um meio de baixo custo para a funcionalização do grupo terminal de polímeros vivos emborrachados melhorar sua afinidade para enchedores, tais como negro de carbono e/ou sílica. Tais polímeros funcionalizados podem ser vantajosamente usados na fabricação de pneus e outros produtos de borracha onde a interação polímero/enchedor melhorada é desejável. Em compostos de banda de rodagem de pneu, que podem resultar em histerese de polímero mais baixa, que por sua vez pode fornecer um nível mais baixo de resistência ao rolamento de pneu.

[007] A presente invenção, mais especificamente, é dirigida a um elastômero funcionalizado da fórmula I



onde R¹, R² e R³ são, independentemente, alquila C1 a C8 ou alcóxi C1 a C8, com a condição de que pelo menos dois de R¹, R² e R³ são alcóxi C1 a C8; R⁴ é alcanodi-ila C1 a C8, arileno C1 a C8, alquilarileno C1 a C8, arilalcanodi-ila C1 a C8, ou uma ligação covalente; R⁵ é alcanodi-ila C2; Si é silício; X é enxofre ou oxigênio; e P é um dieno com elastômero base, e n é 1 ou 2.

[008] É revelado adicionalmente uma composição de borracha compreendendo o elastômero funcionalizado, e um pneu pneumático compreendendo a composição de borracha, e um método para fabricar o elastômero funcionalizado.

Breve Descrição dos Desenhos

[009] A Figura 1 é um gráfico da distribuição de GPC de amostras de polímero diferentes.

[010] A Figura 2 é um gráfico de G', G'' e tan delta contra deformação para amostras não produtivas com agente de ligação silano.

[011] A Figura 3 é um gráfico de G', G'' e tan delta contra deformação para as amostras não produtivas sem o agente de ligação silano.

[012] A Figura 4 é uma curva de cura obtida em deformação a 7 % para os lotes produtivos com agente de ligação silano.

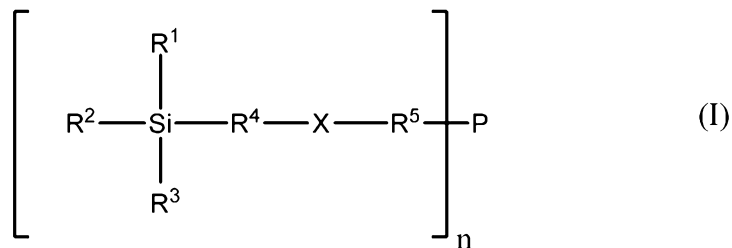
[013] A Figura 5 é um gráfico de G', G'' e tan delta contra deformação para as amostras produtivas com agente de ligação silano.

[014] A Figura 6 é uma curva de cura obtida em deformação a 7 % para os lotes produtivos sem o agente de ligação silano.

[015] A Figura 7 é um gráfico de G', G'' e tan delta contra deformação para as amostras produtivas sem o agente de ligação silano.

Descrição Detalhada da Invenção

[016] É revelado um elastômero funcionalizado da fórmula I



onde R¹, R² e R³ são, independentemente, alquila C1 a C8 ou alcóxi C1 a C8, com a condição de que pelo menos dois de R¹, R² e R³ são alcóxi C1 a C8; R⁴ é alcanodi-ila C1 a C8, arileno C1 a C8, alquilarileno C1 a C8, arilalcanodi-ila C1 a C8, ou uma ligação covalente; R⁵ é alcanodi-ila C2; Si é silício; X é enxofre ou oxigênio; e P é um dieno com elastômero base, e n é 1 ou 2.

[017] Em uma modalidade, X é enxofre, R¹, R² e R³ são grupos etóxi e R⁴ é etanodi-ila.

[018] Em uma modalidade, n é 1.

[019] Em uma modalidade, n é 2.

[020] Em uma modalidade, P é derivado de pelo menos um monômero de dieno e, opcionalmente, pelo menos um monômero aromático de vinila.

[021] Em uma modalidade, P é derivado de pelo menos um de isopreno e buta-

dieno, e, opcionalmente, de estireno.

[022] Em uma modalidade, P é derivado de butadieno e estireno.

[023] É revelado adicionalmente, uma composição de borracha compreendendo o elastômero funcionalizado, e um pneu pneumático compreendendo a composição de borracha, e um método para fabricar o elastômero funcionalizado.

[024] A presente invenção fornece um polímero funcionalizado e um método para a funcionalização do grupo terminal de polímeros vivos emborrachados melhorar sua afinidade para os enchedores, tais como negro de carbono e/ou sílica. O processo da presente invenção pode ser usado para funcionalizar qualquer polímero vivo que é terminado com um metal do grupo I ou II da tabela periódica. Estes polímeros podem ser produzidos utilizando técnicas que são bem conhecidas aos habilitados na técnica. Os polímeros emborrachados terminados em metal que podem ser funcionalizados com primeiro e segundo terminador, de acordo com esta invenção, podem ser feitos utilizando os iniciadores monofuncionais tendo a fórmula estrutural geral P-M, em que P representa um dieno com cadeia polimérica de elastômero base e, em que M representa um metal do grupo I ou II. Os iniciadores de metal utilizados na síntese de tais polímeros terminados em metal também podem ser compostos organometálicos multifuncionais. Por exemplo, os compostos organometálicos bifuncionais podem ser utilizados para iniciar tais polimerizações. A utilização de tais compostos organometálicos bifuncionais como iniciadores, geralmente, resulta na formação de polímeros tendo a fórmula estrutural geral M-P-M, em que P representa um dieno com cadeia polimérica de elastômero base e, em que M representa um metal do grupo I ou II. Tais polímeros que são terminados em ambas das suas extremidades da cadeia com um metal do grupo I ou II também podem ser reagidos com primeiro e segundo terminador para funcionalizar ambas das suas extremidades da cadeia. Acredita-se que utilizando os iniciadores bifuncionais de modo que ambas as extremidades da cadeia de polímeros podem ser funcionalizadas com os terminadores pode melhorar ainda a interação com enchedores, tais como negro de carbono e sílica.

[025] O iniciador usado para iniciar a polimerização utilizada para sintetizar o po-

límero vivo emborrachado que é funcionalizado de acordo com esta invenção é tipicamente selecionado do grupo que consiste de bário, lítio, magnésio, sódio e potássio. Lítio e magnésio são os metais que são o mais comumente utilizados na síntese de tais polímeros terminados em metal (polímeros vivos). Normalmente, os iniciadores de lítio são os mais preferidos.

[026] Os compostos de organólítio são os iniciadores preferidos para a utilização em tais polimerizações. Os compostos de organólítio que são utilizados como iniciadores são normalmente compostos de organo monolítio. Os compostos de organólítio que são preferidos como iniciadores são compostos monofuncionais que podem ser representados pela fórmula: R-Li, em que R representa um radical hidrocarbíl contendo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono. Geralmente, tais compostos monofuncionais de organólítio irão conter de 1 a cerca de 10 átomos de carbono. Alguns exemplos representativos de butil-lítio preferido, secbutil-lítio, n-hexil-lítio, n-octil-lítio, terc-octil-lítio, n-decil-lítio, fenil-lítio, 1-naftil-lítio, 4-butilfenil-lítio, p-tolil-lítio, 4-fenilbutil-lítio, ciclo-hexil-lítio, 4-butilciclo-hexil-lítio e 4-ciclo-hexilbutil-lítio. Butil-lítio secundário é um iniciador organólítio altamente preferido. Lítio muito finamente dividido tendo um diâmetro médio de partícula inferior a 2 microns também pode ser utilizado como o iniciador para a síntese de polímeros vivos emborrachados que podem ser funcionalizados com primeiro e segundo terminador de acordo com esta invenção. A Patente dos Estados Unidos 4.048.420, que está incorporada neste relatório, como referência, em sua totalidade, descreve a síntese de polímeros vivos terminados em lítio utilizando lítio finamente dividido como o iniciador. Amidas de lítio também podem ser usadas como o iniciador na síntese de borrachas de polidieno vivo (veja, Patente dos Estados Unidos 4.935.471, cujos ensinamentos são incorporados neste relatório como referência com respeito às amidas de lítio que podem ser usadas como iniciadores na síntese de polímero vivo emborrachado).

[027] A quantidade de iniciador organólítio utilizada irá variar dependendo do peso molecular que é desejado para o polímero emborrachado sendo sintetizado, assim como a temperatura de polimerização exata que será utilizada. A quantidade exata do composto

de organólítio necessária para produzir um polímero de um peso molecular desejado pode ser facilmente verificada por uma pessoa habilitada na técnica. Entretanto, como uma regra geral de 0,01 a 1 phm (partes por 100 partes em peso de monômero) de um iniciador organólítio será utilizada. Na maioria dos casos, de 0,01 a 0,1 phm de um iniciador organólítio será utilizada, sendo preferido utilizar 0,025 a 0,07 phm do iniciador organólítio.

[028] Muitos tipos de monômeros insaturados que contêm ligações duplas carbono-carbono podem ser polimerizados em polímeros usando tais catalisadores de metal. Polímeros elastoméricos ou emborrachados podem ser sintetizados polimerizando os monômeros de dieno utilizando este tipo de sistema iniciador de metal. Os monômeros de dieno que podem ser polimerizados em polímeros emborrachados sintéticos podem ser diolefinas conjugadas ou não conjugadas. Os monômeros de diolefina conjugados contendo de 4 a 8 átomos de carbono são geralmente preferidos. Os monômeros aromáticos vinil-substituídos também podem ser copolimerizados com um ou mais monômeros de dieno em polímeros emborrachados, por exemplo borracha de estireno-butadieno (SBR). Alguns exemplos representativos de monômeros de dieno conjugados que podem ser polimerizados em polímeros emborrachados incluem 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-pentadieno, 2-fenil-1,3-butadieno e 4,5-dietil-1,3-octadieno. Alguns exemplos representativos de monômeros aromáticos vinil-substituídos que podem ser utilizados na síntese de polímeros emborrachados incluem estireno, 1-vinilnaftaleno, 3-metilestireno, 3,5-dietilestireno, 4-propilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, 4-dodecilestireno, 3-metil-5-normal-hexilestireno, 4-fenilestireno, 2-etil-4-benzilestireno, 3,5-difenilestireno, 2,3,4,5-tetraetilestireno, 3-etil-1-vinilnaftaleno, 6-isopropil-1-vinilnaftaleno, 6-ciclo-hexil-1-vinilnaftaleno, 7-dodecil-2-vinilnaftaleno, α -metilestireno e semelhantes.

[029] Os polímeros emborrachados terminados em metal que são funcionalizados com primeiro e segundo terminador, de acordo com esta invenção, são geralmente preparados por polimerizações em solução que utilizam solventes orgânicos inertes, tais como hidrocarbonetos alifáticos saturados, hidrocarbonetos aromáticos ou éteres. Os solventes

usados em tais polimerizações em solução irão conter normalmente de cerca de 4 a cerca de 10 átomos de carbono por molécula e serão líquidos sob as condições da polimerização. Alguns exemplos representativos de solventes orgânicos adequados incluem pentano, iso-octano, ciclo-hexano, hexano normal, benzeno, tolueno, xileno, etilbenzeno, tetra-hidrofurano, e semelhantes, sozinho ou em mistura. Por exemplo, o solvente pode ser uma mistura de isômeros de hexano diferentes. Tais polimerizações em solução resultam na formação de um cimento de polímero (uma solução altamente viscosa do polímero).

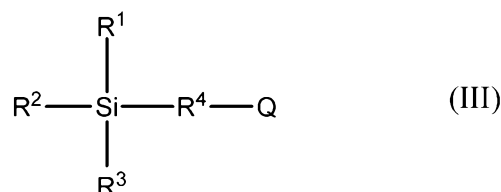
[030] Os polímeros vivos emborrachados terminados em metal utilizados na prática desta invenção podem ser de visualmente de qualquer peso molecular. Entretanto, o peso molecular numérico médio do polímero vivo emborrachado, tipicamente, estará na faixa de cerca de 50,000 a cerca de 500,000. É mais típico para tais polímeros vivos emborrachados ter os pesos moleculares numéricos médios na faixa de 100,000 a 250,000.

[031] O elastômero funcionalizado é formado reagindo o polímero vivo emborrachado terminado em metal com dois terminadores em uma reação em cascata, isto é, P-M ou M-P-M é reagido com um primeiro terminador, seguido através de reação com um segundo terminador, em uma cascata de duas reações sequenciais conforme mostrado no Esquema 1. Na primeira reação de terminação, o polímero de borracha vivo terminado em metal (indicado como P-M) é reagido com um primeiro terminador. Os primeiros terminadores adequados incluem sulfeto de etileno, óxido de etileno, ou geralmente, mais um primeiro terminador da fórmula II

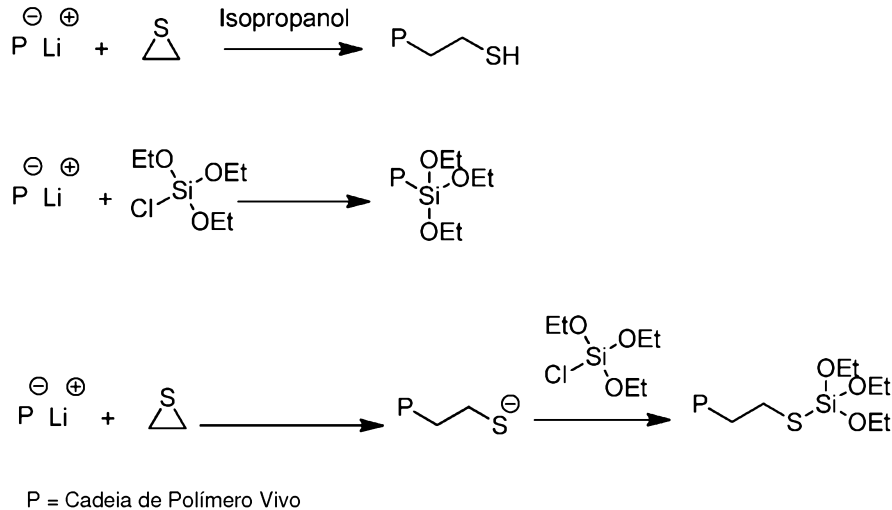


em que, X é enxofre ou oxigênio.

[032] Na segunda reação de terminação, o produto da primeira reação de terminação é reagido com um segundo terminador da fórmula III



em que R¹, R², R³ e R⁴ são como definidos como para a fórmula I, e Q é um halogênio. Em uma modalidade, Q é cloro. Um exemplo de segundo terminador adequado é clorotrietóxi-silano.



[033] Esquema 1 Exemplo de reação sequencial de cadeia de polímero vivo com sulfeto de etileno e clorotrietóxi-silano.

[034] O polímero vivo emborrachado terminado em metal pode ser funcionalizado, simplesmente, adicionando uma quantidade estequiométrica do primeiro e segundo terminador, com o primeiro terminador adicionado a uma solução do polímero emborrachado (um cimento de borracha do polímero vivo), seguido através da adição ao segundo terminador seguindo a primeira reação de terminação. Em outras palavras, aproximadamente um mol de cada um do primeiro e segundo terminador é adicionado por mol de grupos de metal terminal no polímero vivo emborrachado. O número de mols dos grupos finais de metal em tais polímeros é considerado ser o número de mols do metal utilizado no iniciador. É, certamente, possível adicionar mais do que uma quantidade estequiométrica do primeiro e segundo terminador. Entretanto, a utilização de mais quantidades não é benéfica para as propriedades poliméricas finais. Não obstante, em muitos casos serão desejáveis utilizar um leve excesso do primeiro e segundo terminador para garantir que pelo menos uma quantidade estequiométrica seja realmente utilizada ou para controlar a estequiometria da reação de funcionalização. Na maioria dos casos, de cerca de 0,8 a cerca de 1,1 mol do primeiro e

segundo terminador será utilizada por mol de grupos finais de metal no polímero vivo sendo tratado. No caso, em que não é desejado funcionalizar todas as extremidades da cadeia terminada em metal em um polímero emborrachado, em seguida, certamente, menores quantidades do primeiro e segundo terminador podem ser utilizadas.

[035] O primeiro e segundo terminador irão reagir com o polímero vivo emborrachado terminado em metal em uma vasta gama de temperaturas. Para razões práticas, a funcionalização de tais polímeros vivos emborrachados, normalmente, será realizada em uma temperatura dentro da faixa de 0 °C a 150 °C. De modo a aumentar as taxas de reação, na maioria dos casos será preferido utilizar uma temperatura dentro da faixa de 20 °C a 100 °C com temperaturas dentro da faixa de 50 °C a 80 °C sendo as mais preferidas. A reação de *capping* é muito rápida e apenas os tempos de reação muito curtos dentro da faixa de 0,5 a 4 horas são normalmente necessários. Entretanto, em alguns casos, os tempos de reação de até cerca de 24 horas podem ser utilizados para garantir conversões máximas.

[036] Depois que a reação de funcionalização foi concluída, normalmente será desejável “matar” quaisquer cadeias de polidieno vivo que permanecer. Isto pode ser realizado adicionando um álcool, tal como metanol ou etanol, ao cimento de polímero depois que a reação de funcionalização foi concluída de modo a eliminar qualquer polímero vivo que não foi consumido pela reação com o primeiro e segundo terminador. A borracha de polidieno funcionalizada de grupo terminal depois pode ser recuperada a partir da solução utilizando técnicas padrão.

[037] O polímero funcionalizado pode ser misturado em uma composição de borracha.

[038] A composição de borracha, opcionalmente, pode incluir, além do polímero funcionalizado, uma ou mais borrachas ou elastômeros contendo insaturação olefínica. As frases “borracha ou elastômero contendo insaturação olefínica” ou “dieno com elastômero base” são intencionados a incluir tanto a borracha natural quanto a suas diversas matérias e formas assim como várias borrachas sintéticas. Na descrição desta invenção, os termos “borracha” e “elastômero” podem ser usados permutavelmente, a menos que de outro modo

prescrito. Os termos “composição de borracha”, “borracha misturada” e “composto de borracha” são usados permutavelmente para referir a borracha que tenha sido combinada ou misturada com vários ingredientes e materiais, e tais termos são bem conhecidos àqueles habilitados na técnica de mistura de borracha ou composição de borracha. Os polímeros sintéticos representativos são os produtos de homopolimerização de butadieno e seus homólogos e derivados, por exemplo, metilbutadieno, dimetilbutadieno e pentadieno, assim como copolímeros tais como aqueles formados de butadieno ou seus homólogos ou derivados com outros monômeros insaturados. Entre estes últimos, são acetilenos, por exemplo, vinil acetileno; olefinas, por exemplo, isobutileno, que copolimeriza com isopreno para formar a borracha de butila; compostos de vinila, por exemplo, ácido acrílico, acrilonitrila (que polimeriza com butadieno para formar NBR), ácido metacrílico e estireno, a polimerização do último composto com butadieno para formar SBR, assim como ésteres de vinil e vários aldeídos insaturados, cetonas e éteres, por exemplo, acroleína, metil isopropenil cetona e éter vinilético. Os exemplos específicos de borrachas sintéticas incluem neopreno (policloropreno), polibutadieno (incluindo cis-1,4-polibutadieno), poli-isopreno (incluindo cis-1,4-poli-isopreno), borracha de butila, borracha de halobutila, tal como borracha de clorobutila ou borracha de bromobutila, borracha de estireno/isopreno/butadieno, copolímeros de 1,3-butadieno ou isopreno com monômeros, tais como estireno, acrilonitrila e metacrilato de metila, assim como terpolímeros de etileno/propileno, também conhecido como etileno/propileno/monômero de dieno (EPDM) e, em particular, terpolímeros de etileno/propileno/diciclopentadieno. Os exemplos adicionais de borrachas que podem ser usados incluem polímeros polimerizados em solução funcionalizada terminados em alcóxi-silil (SBR, PBR, IBR e SIBR), polímeros ramificados em estrela ligados em silício e ligados em estanho. A borracha ou elastômeros preferidos são poli-isopreno (natural ou sintético), polibutadieno e SBR.

[039] Em um aspecto, pelo menos uma borracha adicional é preferivelmente de pelo menos duas das borrachas à base de dieno. Por exemplo, uma combinação de duas ou mais borrachas é preferida, tais como borracha de cis 1,4-poli-isopreno (natural ou sintética, embora natural é preferida), borracha de 3,4-poli-isopreno, borracha de estire-

no/isopreno/butadieno, borrachas de estireno/butadieno derivadas de emulsão e polimerização em solução, borrachas de cis 1,4-polibutadieno e copolímeros de butadieno/acrilonitrila preparados por polimerização em emulsão.

[040] Em um aspecto desta invenção, um estireno/butadieno derivado de polimerização em emulsão (E-SBR) pode ser usado tendo um estireno ligado com teor de estireno relativamente convencional de cerca de 20 a cerca de 28 por cento ou, para algumas aplicações, um E-SBR tendo uma média para o teor de estireno ligado relativamente alta, isto é, um teor de estireno ligado de cerca de 30 a cerca de 45 por cento.

[041] E-SBR preparado através da polimerização em emulsão, entende-se que estireno e 1,3-butadieno são copolimerizados como uma emulsão aquosa. Tais são bem conhecidos àqueles habilitados em tal técnica. O teor de estireno ligado pode variar, por exemplo, de cerca de 5 a cerca de 50 por cento. Em um aspecto, o E-SBR também pode conter acrilonitrila para formar uma borracha de terpolímero, como E-SBAR, em quantidades, por exemplo, de cerca de 2 a cerca de 30 por cento em peso de acrilonitrila ligada no terpolímero.

[042] As borrachas de copolímero de estireno/butadieno/acrilonitrila preparadas por polimerização em emulsão contendo cerca de 2 a cerca de 40 por cento em peso de acrilonitrila ligada no copolímero também são consideradas como borrachas à base de dieno para o uso nesta invenção.

[043] O SBR preparado por polimerização em solução (S-SBR), tipicamente, tem um teor de estireno ligado em uma faixa de cerca de 5 a cerca de 50, preferivelmente cerca de 9 a cerca de 36 por cento. O S-SBR pode ser convenientemente preparado, por exemplo, por catalisação de organo lítio na presença de um solvente de hidrocarboneto orgânico.

[044] Em uma modalidade, a borracha de cis 1,4-polibutadieno (BR) pode ser usada. Tal BR pode ser preparada, por exemplo, por polimerização em solução orgânica de 1,3-butadieno. A BR pode ser convenientemente caracterizada, por exemplo, por ter pelo menos um 90 por cento de teor de cis 1,4.

[045] A borracha natural de cis 1,4-poli-isopreno e cis 1,4-poli-isopreno são bem

conhecidos àqueles tendo habilidade na técnica de borracha.

[046] O termo “phr” conforme usado neste relatório, e de acordo com a prática convencional, se refere a “partes em peso de um material respectivo por 100 partes em peso de borracha, ou elastômero”.

[047] A composição de borracha também pode incluir até 70 phr de óleo de processamento. Óleo de processamento pode ser incluído na composição de borracha como óleo de estender, tipicamente usado para estender os elastômeros. Óleo de processamento também pode ser incluído na composição de borracha através da adição do óleo diretamente durante a composição de borracha. O óleo de processamento usado pode incluir óleo de estender presente nos elastômeros, e processar o óleo adicionado durante a composição. Os óleos de processo adequados incluem vários óleos como são conhecidos na técnica, incluindo óleos aromáticos, parafínicos, naftênicos, vegetais, e óleos PCA baixos, tais como MES, TDAE, SRAE e óleos naftênicos pesados. Os óleos PCA baixos adequados incluem aqueles tendo um teor aromático policíclico inferior a 3 por cento em peso conforme determinado pelo método IP346. Os procedimentos para o método IP346 pode ser encontrado em Standard Methods for Analysis & Testing of Petroleum and Related Products e British Standard 2000 Parts, 2003, 62ª edição, publicado pelo Institute of Petroleum, United Kingdom.

[048] A composição de borracha pode incluir de cerca de 10 a cerca de 150 phr de sílica. Em uma outra modalidade, de 20 a 80 phr de sílica podem ser usadas.

[049] Os pigmentos siliciosos comumente utilizados que podem ser usados no composto de borracha incluem pigmentos siliciosos pirogênicos e precipitados convencionais (sílica). Em uma modalidade, a sílica precipitada é usada. Os pigmentos siliciosos convencionais utilizados nesta invenção são sílicas precipitadas, tais como, por exemplo, as obtidas pela acidificação de um silicato solúvel, por exemplo, silicato de sódio.

[050] Tais sílicas convencionais podem ser caracterizadas, por exemplo, por ter uma área de superfície de BET, conforme medido usando o gás nitrogênio. Em uma modalidade, a área de superfície de BET pode estar na faixa de cerca de 40 a cerca de 600 metros

quadrados por grama. Em uma outra modalidade, a área de superfície de BET pode estar em uma faixa de cerca de 80 a cerca de 300 metros quadrados por grama. O método de BET para medir a área de superfície é descrito no Journal of the American Chemical Society, Volume 60, Página 304 (1930).

[051] A sílica convencional também pode ser caracterizada por ter um valor de absorção de dibutilftalato (DBP) em uma faixa de cerca de 100 a cerca de 400, alternativamente cerca de 150 a cerca de 300.

[052] A sílica convencional pode vir a ter um tamanho de partícula médio final, por exemplo, na faixa de 0,01 a 0,05 micron, conforme determinado pelo microscópio eletrônico, embora as partículas de sílica podem ser ainda menores, ou possivelmente maiores, em tamanho.

[053] Várias sílicas comercialmente disponíveis podem ser usadas, tais como, por exemplo, apenas neste relatório, e sem limitação, as sílicas comercialmente disponíveis a partir de PPG Industries sob o nome comercial Hi-Sil com designações 210, 243, etc; as sílicas disponíveis a partir de Rhodia, por exemplo, com designações de Z1165MP e Z165GR e as sílicas disponíveis a partir de Degussa AG, por exemplo, com designações VN2 e VN3, etc.

[054] Os negros de carbono comumente utilizados podem ser usados como um enchedor convencional em uma quantidade variando de 10 a 150 phr. Em uma outra modalidade, de 20 a 80 phr do negro de carbono podem ser usados. Os exemplos representativos de tais negros de carbono incluem N110, N121, N134, N220, N231, N234, N242, N293, N299, N315, N326, N330, N332, 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 carbono têm absorções de iodo variando de 9 a 145 g/kg e número de DBP variando de 34 a 150 cm³/100 g.

[055] Outros enchedores podem ser usados na composição de borracha incluindo, mas não limitados a, os enchedores de partícula incluindo polietileno de peso molecular alto (UHMWPE), géis de polímero de partícula reticulado incluindo mas não limitados àque-

les revelados 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 enchedor de compósito de amido plasticizado incluindo, mas não limitado àquele revelado na Patente U.S. Nº 5.672.639. Tais outros enchedores podem ser usados em uma quantidade variando de 1 a 30 phr.

[056] Em uma modalidade, a composição de borracha pode conter um enxofre convencional contendo o composto de organossilício. Em uma modalidade, o enxofre contendo os compostos de organossilício são polissulfetos de 3,3'-bis(trimetóxi ou trietóxi sililpropil). Em uma modalidade, o enxofre contendo os compostos de organossilício são dissulfeto de 3,3'-bis(trietoxissililpropil) e/ou tetrassulfeto de 3,3'-bis(trietoxissililpropil).

[057] Em uma outra modalidade, o enxofre adequado contendo compostos de organossilício incluem compostos revelados na Patente U.S. Nº 6.608.125. Em uma modalidade, o enxofre contendo compostos de organossilício inclui 3-(octanoiltio)-1-propiltrietoxissilano, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{C}(=\text{O})-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$, que está comercialmente disponível como NXT™ a partir de Momentive Performance Materials.

[058] Em uma outra modalidade, o enxofre adequado contendo os compostos de organossilício incluem aqueles revelados na Publicação de Patente U.S. Nº 2003/0130535. Em uma modalidade, o enxofre contendo o composto de organossilício é Si-363 a partir de Degussa.

[059] A quantidade do enxofre contendo o composto de organossilício em uma composição de borracha irá variar dependendo do nível de outros aditivos que são usados. Geralmente, a quantidade do composto irá variar de 0,5 a 20 phr. Em uma modalidade, a quantidade irá variar de 1 a 10 phr.

[060] É facilmente entendido por aqueles habilitados na técnica que a composição de borracha seria composta por métodos geralmente conhecidos na composição de técnica de borracha, tais como misturar 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 retardadores e aditivos de processamento, tais como óleos, resinas incluindo resinas taquificantes e plasticizadores, enchedo-

res, pigmentos, ácido graxo, óxido de zinco, ceras, antioxidantes e antiozonantes e agentes peptizantes. Conforme conhecido àqueles habilitados na técnica, dependendo do uso intencionado do material vulcanizável por enxofre e vulcanizado por enxofre (borrachas), 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 adutos de olefina com enxofre. Em uma modalidade, 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, alternativamente com uma faixa de 1,5 a 6 phr. Quantidades típicas de resinas taquificantes, se usadas, compreendem cerca de 0,5 a cerca de 10 phr, usualmente cerca de 1 a cerca de 5 phr. As quantidades típicas de auxiliares de processamento compreendem cerca de 1 a cerca de 50 phr. As quantidades típicas de antioxidantes compreendem cerca de 1 a cerca de 5 phr. Antioxidantes representativos podem ser, por exemplo, difenil-p-fenilenodiamina e outros, tais como, por exemplo, aqueles revelados em The Vanderbilt Rubber Handbook (1978), Páginas 344 a 346. As quantidades típicas de antiozonantes compreendem cerca de 1 a 5 phr. As quantidades típicas de ácidos graxos, se usadas, 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. Frequentemente, as ceras microcristalinas são usadas. As quantidades típicas de peptizadores compreendem cerca de 0,1 a cerca de 1 phr. Os peptizadores típicos podem ser, por exemplo, pentaclorotiofenol e dissulfeto de dibenzamidodifenila.

[061] Os aceleradores são usados para controlar o tempo e/ou temperatura necessária para a vulcanização e melhorar as propriedades do vulcanizado. Em uma modalidade, um único sistema acelerador pode ser usado, isto é, acelerador primário. O(s) acelerador(es) primário(s) podem ser usados em quantidades totais variando de cerca de 0,5 a cerca de 4, alternativamente cerca de 0,8 a cerca de 1,5, phr. Em uma outra modalidade, as combinações de um acelerador primário e um secundário podem ser usadas com o accelera-

dor secundário sendo usado em quantidades menores, tais como de cerca de 0,05 a cerca de 3 phr, de modo a 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 através da utilização de apenas um ou outro acelerador. Além disso, os aceleradores de ação retardada podem ser usados, que não são afetados pelas temperaturas normais de processamento, mas produzem uma cura satisfatória em temperaturas habituais de vulcanização. Os retardadores de vulcanização também podem ser usados. Os tipos adequados de aceleradores que podem ser usados na presente invenção são aminas, dissulfetos, guanidinas, tioureias, tiazóis, tiurans, sulfenamidas, ditiocarbamatos e xantatos. Em uma modalidade, o acelerador primário é uma sulfenamida. Se um segundo acelerador é usado, o acelerador secundário pode ser um composto guanidina, ditiocarbamato ou tiuram.

[062] A mistura da composição de borracha pode ser realizada através dos métodos conhecidos àqueles habilitados 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 produtivo de mistura. Os curativos finais incluindo agente de vulcanização por enxofres são, tipicamente, misturados no estágio final que é convencionalmente chamado de estágio “produtivo” de mistura, em que a mistura, tipicamente, ocorre em uma temperatura, ou temperatura final, menor do que a(s) temperatura(s) de mistura do que o(s) estágio(s) não produtivo(s) de mistura precedente(s). Os termos estágios “não produtivos” e “produtivos” de mistura são bem conhecidos àqueles habilitados 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 ou extrusora durante um período de tempo adequado de modo a 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 o volume e a natureza dos componentes. Por exemplo, o trabalho termomecânico pode ser de 1 a 20 minutos.

[063] 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 capa da banda de rodagem e base da banda de rodagem), flanco, ápice, tela antirricção, inserção da parede lateral, *wirecoat* ou revestimento interno. Em uma modalidade, o componente é uma banda de rodagem.

[064] O pneu pneumático da presente invenção pode ser um pneu de corrida, pneu de automóvel de passeio, pneu de aeronave, agrícola, estaleiro, fora de estrada, pneu de caminhão, e semelhantes. Em uma modalidade, o pneu é um pneu de automóvel de passeio ou de caminhão. O pneu também pode ser um radial ou diagonal.

[065] A vulcanização do pneu pneumático da presente invenção é geralmente realizada em temperaturas convencionais variando de cerca de 100 °C a 200 °C. Em uma modalidade, a vulcanização é conduzida em temperaturas variando de cerca de 110 °C a 180 °C. Qualquer um dos processos de vulcanização usuais pode ser usado, tais como aquecimento em uma prensa ou molde, aquecimento com vapor superaquecido ou ar quente. Tais pneus podem ser contruídos, formados, moldados e curados através de vários métodos que são conhecidos e serão facilmente evidentes àqueles habilitados em tal técnica.

[066] Esta invenção é ilustrada pelos exemplos seguintes que são meramente para o propósito de ilustração e não devem ser considerados como limitantes do escopo da invenção ou da maneira, em que ela pode ser praticada. A menos que, especificamente, indicadas de outro modo, as partes e porcentagens são fornecidas em peso.

[067] Exemplo 1.

Co-polimerização de Estireno e Butadieno

[068] As polimerizações foram feitas em reator de 1 galão a 65 °C. A pré-mistura de monômero de estireno e butadieno foi carregada em reator seguido através da adição de modificador (TMEDA) e iniciador (n-butil lítio). Quando a conversão foi acima de 98 %, a polimerização foi terminada com isopropanol ou terminando em primeiro com ES seguido por clorotrietoxi-silano em uma reação em cascata. As amostras de polímero também foram sintetizadas, em que a terminação foi feita usando sulfeto de etileno ou clorotrietoxi-silano

para ver a vantagem de ter a funcionalidade de ambos agentes de terminação juntos ou sozinhos.

[069] A síntese de polímero funcionalizado, assim como o controle foi feito em um reator de lote de 1 galão. O polímero obtido foi caracterizado (resultados de GPC mostrados na Tabela 2 e Mooney, resultados de FT-IR e DSC são mostrados na Tabela 3) usando técnicas diferentes, por exemplo, GPC para a determinação de peso molecular (distribuição de GPC de amostras de polímero diferentes é mostrada na Figura 1), DSC para a determinação de Tg, IR para determinar o teor de cis, trans, estireno e vinila, e as medições de viscosidade Mooney.

Tabela 2

[070] Caracterização de GPC de amostras de polímeros diferentes

Amostra de Polímero	Mn Global (g/mol)	PDI
1: SBR ¹ Funcionalizado (Comparativo)	250.000	1,42
2: SBR ² Não funcionalizado (Controle)	181.000	1,03
3: SBR ³ funcionalizado com ES	197.000	1,10
4: SBR ⁴ funcionalizado com CTES	249,000	1,14
5: SBR ⁵ funcionalizado com ES & CTES	206.000	1,18

¹ Borracha de estireno-butadieno polimerizada em solução funcionalizada, como Sprintan[®] SLR 4602 comercialmente disponível a partir de Styron.

² Borracha de estireno-butadieno polimerizada em solução terminada usando isopropanol.

³ Estireno-butadieno polimerizados em solução terminados com sulfeto de etileno (ES).

⁴ Estireno-butadieno polimerizados em solução terminados com clorotrietoxi-silano (CTES).

⁵ Estireno-butadieno polimerizados em solução terminados com sulfeto de etileno e clorotrietoxi-silano.

Tabela 3

[071] Mooney, caracterização de FT-IR e DSC de amostras de polímeros diferentes

Amostra de Polímero	Mooney	Cis	Trans	Estireno	Vinil	Tg(°C)
1: SBR1 funcionalizado (Comparativo)	65	12,15	21,88	17,97	48	-25,0
2: SBR2 não funcionalizado (Controle)	35,9	13,07	18,29	23,70	44,9	-22,08
3: SBR3 funcionalizado com ES	32,4	12,89	18,34	23,46	45,31	-22,09
4: SBR4 funcionalizado com CTES	32,5	12,79	18,55	23,73	44,93	-22,00
5: SBR5 funcionalizado com ES e CTES	39,7	12,94	17,96	25,44	43,65	-22,41

¹ Borracha de estireno-butadieno polimerizada em solução funcionalizada, como Sprintan[®] SLR 4602 comercialmente disponível a partir de Styron.

² Borracha de estireno-butadieno polimerizada em solução terminada usando isopropanol.

³ Estireno-butadieno polimerizados em solução terminados com sulfeto de etileno.

⁴ Estireno-butadieno polimerizados em solução terminados com clorotrietoxi-silano.

⁵ Estireno-butadieno polimerizados em solução terminados com sulfeto de etileno e clorotrietoxi-silano.

Exemplo 2

Estudos de Mistura e Teste de Composto

[072] O sSBR funcionalizado (funcionalizado usando ES, CTES e ES & CTES

assim como controle (SBR não funcionalizado) e SBR funcionalizado comparativo) foram misturados com sílica e óleo em um misturador CW Brabender® de 75 mL de 3 peças equipado com rotores Banbury®.

[073] As amostras de sSBR foram misturadas com aditivos em um procedimento de mistura de três estágios, conforme mostrado na Tabela 3, com todas as quantidades fornecidas em partes em peso, por 100 partes em peso de elastômero (phr). No primeiro estágio não produtivo de mistura, os compostos foram misturados durante 4 minutos em 60 rpm usando 140 °C como temperatura de partida. Todos os compostos foram comprimidos em uma máquina de moldagem por compressão durante 1 minuto antes de um segundo estágio não produtivo de mistura. Na segunda etapa não produtiva, as condições de mistura foram as mesmas como na primeira etapa não produtiva, com tempo de mistura de 3 minutos. As misturas produtivas foram realizadas usando 60 °C de temperatura de partida e 60 rpm com tempo de mistura de 3 minutos.

Tabela 3

Formulação usada para a mistura

Variável1 (Adição conforme indicada nos Exemplos 3 - 6)

Agente de ligação silano	5,2 (phr)
--------------------------	-----------

Primeira Etapa Não Produtiva

SBR	100
Sílica	65 (phr)
Óleo	30 (phr)
Ácido Esteárico	2 (phr)
Óxido de Zinco	3,5 (phr)

Segunda Etapa Não Produtiva

Nova Mistura

Etapa de Mistura Produtiva

Enxofre	1,7 (phr)
Aceleradores	3,1 (phr)

Antidegradante 0,75 (phr)

¹ Ligação silano, quando usada, foi adicionada durante a primeira etapa não produtiva;

[074] Os compostos foram testados para a interação de sílica usando um RPA 2000® a partir de Alpha Technology. Os compostos (não produtivos) verdes foram primeiro aquecidos a 160 °C e o aumento de torque foi monitorado como uma função de tempo usando 1 Hz e deformação a 0,48 % de modo a determinar a taxa da “floculação” do enchedor. Subsequentemente, os compostos foram esfriados a 40 °C e uma varredura de deformação foi realizada usando 1 Hz de modo a determinar o efeito Payne, isto é, a dependência de deformação de G', G'' e tan delta. A cura foi realizada a 160 °C usando deformação a 7 %. As propriedades dinâmicas de compostos curados foram medidas primeiro curando a amostra a 160 °C durante 30 minutos na deformação mais baixa possível para simular uma cura estática. Depois que estas amostras foram esfriadas e testadas na maneira fornecida para os compostos não produtivos.

Exemplo 3

[075] As amostras 6 - 10 foram preparadas de acordo com a Tabela 3 como os compostos não produtivos com agente de ligação silano adicionado, sem nenhuma etapa produtiva de mistura.

[076] A Figura 2 mostra os resultados das varreduras de deformação conduzidas a 40 °C nos compostos não produtivos com agente de ligação silano depois de 30 minutos de tratamento por calor das amostras em deformação baixa a 160 °C no RPA. Conforme mostrado na Figura 2, G' e tan delta de amostra controle não funcionalizada mostram dependência de deformação mais alta. A amostra de polímero funcionalizado (comparativo) mostra dependência de deformação mais baixa. As amostras de polímero funcionalizado com ES & CTES mostram dependência de deformação reduzida, entretanto estes polímeros têm valores de tan delta mais altos conforme comparados ao comparativo.

[077] A razão do módulo (LAM) de amplitude baixa (deformação a 0,48 %) e

módulo (HAM) de amplitude alta (deformação a 100 %) que é uma medida do efeito Payne e é fornecida na Tabela 4 para as várias amostras. Mais alta a razão de LAM/HAM menor é a interação polímero-enchedor. Conforme observado na Tabela 4, a amostra 2 de polímero controle não funcionalizado mostra o valor de LAM/HAM mais alto indicando a mínima interação polímero-enchedor, o comparativo mostra a dependência de deformação mais baixa e outro polímero funcionalizado está entre comparativo e não funcionalizado.

Tabela 4

[078] Razões de LAM/HAM e tan delta em deformação a 5 % para lotes não produtivos com agente de ligação silano

Amostra de SBR	LAM/HAM	Tan Delta (40 °C) (deformação a 5 %)
1 6(Comparativo)	7,2	0,19
2 7(Controle)	18,9	0,26
3 8(ES)	11,3	0,25
4 9(CTES)	12,9	0,25
5 10(ES & CTES)	11,6	0,24

Exemplo 4

[079] As amostras 11 - 15 foram preparadas de acordo com a Tabela 3 como os compostos não produtivos sem qualquer agente de ligação silano.

[080] A Figura 3 mostra os resultados das varreduras de deformação conduzidas a 40 °C nos compostos não produtivos sem qualquer agente de ligação silano depois de 30 minutos de tratamento por calor das amostras em deformação baixa a 160 °C no RPA. Neste caso, nenhum agente de ligação foi adicionado para avaliar somente a interação entre extremidades da cadeia polimérica e enchedor. Neste caso, o não funcionalizado assim como todas as outras amostras de polímero funcionalizado mostraram dependência de deformação mais alta. A amostra comparativa 1 (comparativo) mostra dependência de deformação reduzida.

[081] A razão dos módulos de amplitude baixa (deformação a 0,48 %) e amplitude alta (deformação a 100 %) é mostrada na Tabela 5. Sem o uso de agente de ligação silano, o efeito Payne é intensificado conforme comparado ao efeito Payne observado com o uso de agente de ligação silano. O controle e todos os outros polímeros funcionalizados mostram valor de LAM/HAM mais alto, isto é, efeito Payne relativamente alto. O comparativo mostra Payne mais baixo enquanto os polímeros funcionalizados com ES, CTES e ES & CTES mostram o efeito Payne mais baixo comparado ao polímero não funcionalizado. Como o resultado de efeito Payne mais alto, os valores de tan delta para o controle e outros polímeros funcionalizados são mais altos do que o comparativo.

Tabela 5

[082] Razões de LAM/HAM e tan delta em deformação a 5 % para os lotes não produtivos sem o agente de ligação silano

Amostra de SBR N ^o	LAM/HAM	Tan Delta (40 °C) (deformação a 5 %)
1 11(Comparativo)	17,5	0,22
2 12(Controle)	53,8	0,43
3 13(ES)	49,7	0,35
4 14(CTES)	46,2	0,35
5 15(ES & CTES)	45,9	0,35

Exemplo 5

[083] As amostras 16 - 20 foram preparadas de acordo com a Tabela 3 como os compostos produtivos, com a adição de silano na etapa produtiva de mistura.

[084] Depois dos lotes não produtivos, a adição de silano no lote produtivo é ilustrada. A mistura do composto foi feita com um primeiro estágio não produtivo de mistura seguido pela segunda etapa não produtiva e finalmente a etapa produtiva. A adição do agente de ligação silano foi feita no primeiro estágio não produtivo de mistura.

[085] As curvas de cura obtidas com o agente de ligação silano em deformação

a 7 % são mostradas na Figura 4. O torque máximo dos parâmetros de cura S'_{max} e a mudança em torque delta S' são fornecidos na Tabela 6.

Tabela 6

[086] Valores de torque máximos e delta para os lotes produtivos com agente de ligação silano

Amostra de SBR N°	S'_{max} (dN*m)	Delta S' (dN*m)
1 16(Comparativo)	11,18	9,08
2 17(Controle)	15,7	14,56
3 18(ES)	16,8	15,56
4 19(CTES)	14,54	13,44
5 20(ES & CTES)	14,79	13,37

[087] As varreduras de deformação foram conduzidas em rodadas de RPA separadas. Nestas rodadas, as amostras foram curadas a 160 °C durante 30 minutos usando a deformação mais baixa possível (0,28 %) de modo a simular a cura estática e sem alterar a interação de enchedor-enchedor ou enchedor-polímero. As curas da varredura de deformação foram obtidas a 40 °C conforme mostrado na Figura 5.

[088] A razão dos módulos de amplitude baixa (deformação a 0,48 %) e amplitude alta (deformação a 100 %) é mostrada na Tabela 7. As varreduras de deformação conduzidas nos compostos curados indicam que o polímero funcionalizado à base de ES, CTES e ES & CTES mostra efeito Payne mais alto do que o comparativo, porém mais baixo do que a amostra de polímero não funcionalizado que indica interação polímero-enchedor mais baixa do que o comparativo, porém melhor do que o não funcionalizado.

Exemplo 6

[089] Neste exemplo, a mistura de composto produtivo sem adição de silano é ilustrada. As amostras 21 - 25 foram preparadas de acordo com a Tabela 3 como o composto produtivo sem adição de silano. A mistura de composto foi feita similar a uma usada para os lotes produtivos com o agente de ligação silano. A curva de cura para a amostra produti-

va sem o agente de ligação silano em deformação a 7 % é mostrada na Figura 6. O torque máximo dos parâmetros de cura S'_{max} e a mudança em torque delta S' são fornecidos na Tabela 8.

Tabela 7

[090] Razões de LAM/HAM e tan delta em deformação a 5 % para os lotes produtivos com o agente de ligação silano

Amostra de SBR No	LAM/HAM	Tan Delta (40 °C) (deformação a 5 %)	Tan Delta (30 °C) (deformação a 10 %) Varredura de deformação ARES
116(Comparativo)	3,2	0,14	0,15
2 17(Controle)	4,8	0,18	0,18
3 18(ES)	4,1	0,17	0,15
4 19(CTES)	3,8	0,17	0,16
520(ES& CTES)	3,4	0,17	0,15

Tabela 8

[091] Valores de torque máximos e delta para os lotes produtivos sem o agente de ligação silano

Amostra de SBR Nº	S'_{max} (dN*m)	Delta S' (dN*m)
1 21(Comparativo)	25,42	15,99
2 22(Controle)	24,72	18,21
3 23(ES)	23,95	17,74
4 24(CTES)	25,78	18,90
5 25(ES & CTES)	25,9	18,21

[092] As varreduras de deformação foram conduzidas em rodadas de RPA separadas. Nestas rodadas, a amostra foi curada a 160 °C durante 30 minutos usando a deformação mais baixa possível (0,28 %) de modo a simular a cura estática e sem alterar a interação de enchedor-enchedor ou enchedor-polímero. A razão dos módulos de amplitude baixa (deformação a 0,48 %) e amplitude alta (deformação a 100 %) é mostrada na Tabela 9. As curvas da varredura de deformação foram obtidas a 40 °C conforme mostrado na Figura 7.

Tabela 9

[093] Razões de LAM/HAM e tan delta em deformação a 5 % para os lotes produtivos sem o agente de ligação silano

Amostra de SBR Nº	LAM/HAM	Tan Delta (40 °C) (deformação a 5 %)	Tan Delta (30 °C) (deformação a 10 %) Varredura de deformação ARES
1 21(Comparativo)	8,7	0,13	0,18
2 22(Controle)	16,2	0,21	0,18
3 23(ES)	14,7	0,20	0,17
4 24(CTES)	14,5	0,19	0,19
5 25(ES & CTES)	14,9	0,18	0,18

[094] As varreduras de deformação conduzidas nos compostos curados indicam que o polímero funcionalizado com ES, CTES e ES & CTES não mostra redução em efeito Payne conforme comparado aos polímeros não funcionalizados.

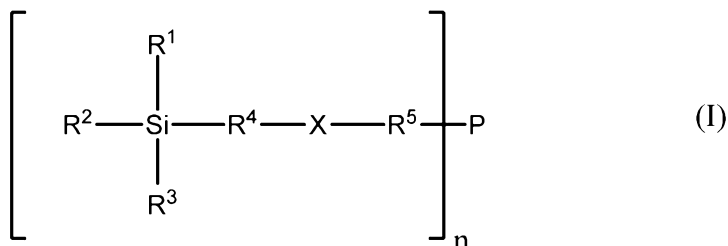
[095] O uso de sulfeto de etileno e clorotrietoxi-silano leva a síntese de polímeros terminados em silóxi que pode ter interação com sílica durante a composição. O polímero funcionalizado à base de ES e CTES carrega um grupo enxofre que é protegido com silano. No polímero funcionalizado com ES & CTES, a cadeia polimérica pode interagir com sílica com grupos silóxi, entretanto, durante a composição algumas das ligações enxofre-

silano podem potencialmente separar por grupos tiol geradores de clivagem. Os grupos tiol que serão gerados em cadeia polimérica como o resultado de clivagem podem ajudar em cadeias poliméricas de ligação cruzada. O polímero não funcionalizado foi sintetizado como controle para observar a diferença em comportamento de polímeros funcionalizados contra não funcionalizados em sua interação com sílica. A amostra de polímero não funcionalizado mostrou efeito Payne mais alto em todos os casos, o que significa interação mais baixa com sílica como não há grupo funcional, que pode interagir com sílica. Entretanto, a redução em efeito Payne é observada quando o agente de ligação é usado.

[096] Enquanto certas modalidades representativas e detalhes foram mostradas para o propósito de ilustração da presente invenção, será evidente àqueles habilitados nesta técnica que várias modificações podem ser feitas neste relatório sem divergir do escopo da presente invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Elastômero funcionalizado da fórmula I



CARACTERIZADO pelo fato de que R¹, R² e R³ são independentemente selecionadas a partir de uma alquila C1 a uma C8 ou um alcóxi C1 a um C8, com a condição de que pelo menos dois de R¹, R² e R³ são um alcóxi C1 a um C8; R⁴ é uma alcanodi-ila C1 a uma C8, um arileno C1 a um C8, um alquilarileno C1 a um C8, uma arilalcanodi-ila C1 a uma C8, ou uma ligação covalente; R⁵ é alcanodi-ila C2; Si é silício; X é enxofre ou oxigênio; e P é um dieno com elastômero base, e n é 1 ou 2.

2. Elastômero funcionalizado, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que R¹, R² e R³ são cada um, um alcóxi C1 a um C8.

3. Elastômero funcionalizado, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que n é 1.

4. Elastômero funcionalizado, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que n é 2.

5. Elastômero funcionalizado, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **CARACTERIZADO** pelo fato de que P é derivado de pelo menos um dieno monômero, e, opcionalmente pelo menos um monômero aromático de vinila.

6. Elastômero funcionalizado, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **CARACTERIZADO** pelo fato de que P é derivado de pelo menos um de isopreno e butadieno, e, opcionalmente, de estireno, ou em que P é derivado de butadieno e estireno.

7. Elastômero funcionalizado, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **CARACTERIZADO** pelo fato de que X é enxofre, R¹, R² e R³ são grupos etóxi, R⁴ é C0 uma ligação covalente e R⁵ é etanodi-ila.

8. Composição de borracha, **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende o elastômero funcionalizado, conforme definido em qualquer uma das reivindicações anteriores.

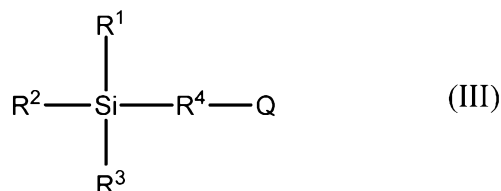
9. Composição de borracha, de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende ainda sílica.

10. Pneu pneumático, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende a composição de borracha, conforme definida na reivindicação 8 ou 9.

11. Método para fabricar um elastômero funcionalizado, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o método compreende as etapas de:

A) reagir um polímero vivo elastômero à base de dieno terminado em metal com um primeiro terminador selecionado do grupo que consiste em sulfeto de etileno ou óxido de etileno para formar um primeiro polímero terminado; e

B) reagir o primeiro polímero terminado com um segundo terminador da fórmula III



em que R¹, R² e R³ são, independentemente selecionados de uma alquila C1 a uma C8 ou um alcóxi C1 a um C8, com a condição de que pelo menos dois de R¹, R² e R³ são um alcóxi C1 a um C8; R⁴ é uma alcanodi-ila C1 a uma C8, um arileno C1 a um C8, uma alquilarileno C1 a um C8, uma arilalcanodi-ila C1 a uma C8, ou uma ligação covalente; e Q é um halogênio.

12. Método, de acordo com a reivindicação 11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o primeiro terminador é sulfeto de etileno.

13. Método, de acordo com a reivindicação 11 ou 12, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o segundo terminador é clorotrietóxi-silano.

14. Método, de acordo com a reivindicação 11, 12 ou 13, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o elastômero à base de dieno é derivado de pelo menos um monômero de dieno e opcionalmente pelo menos um monômero aromático de vinila.

15. Método, de acordo com a reivindicação 14, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o elastômero à base de dieno é derivado de pelo menos um de isopreno e butadieno, e, opcionalmente, de estireno, ou em que o elastômero à base de dieno é derivado de butadieno e estireno.

Figura 1

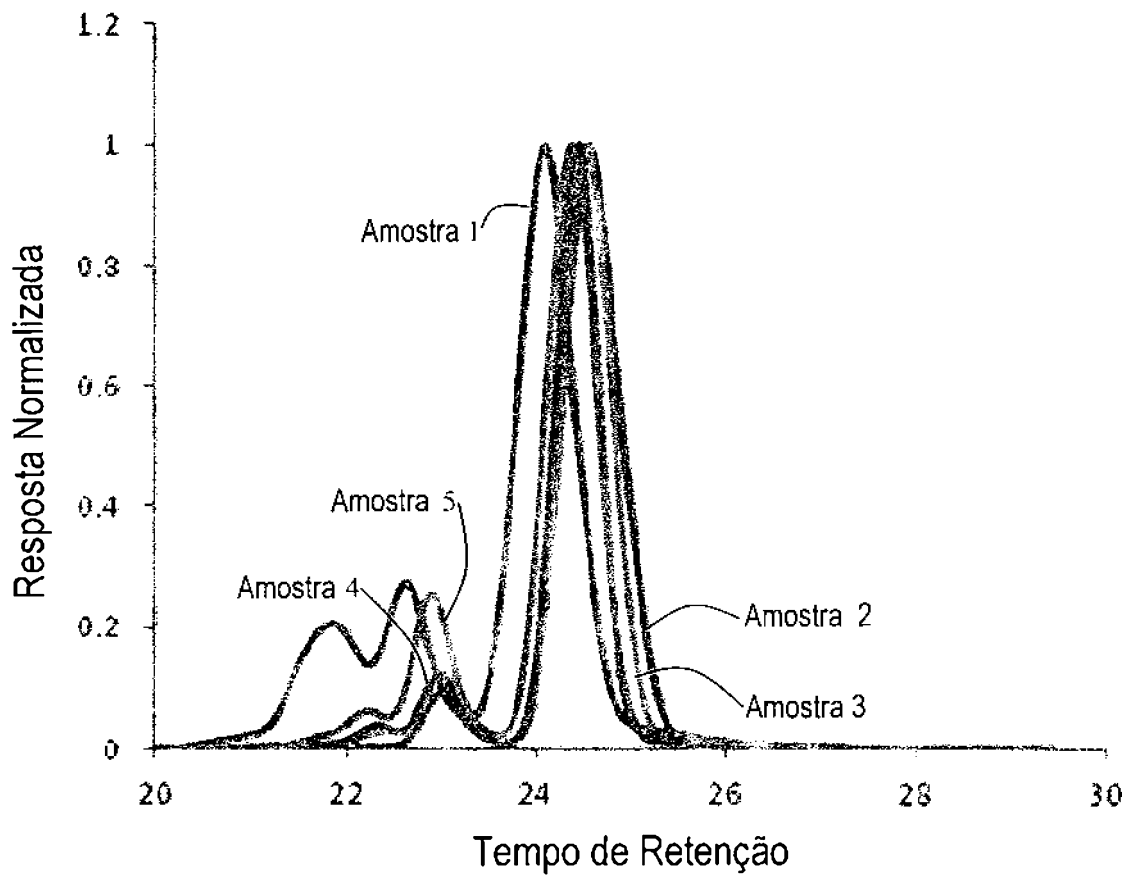
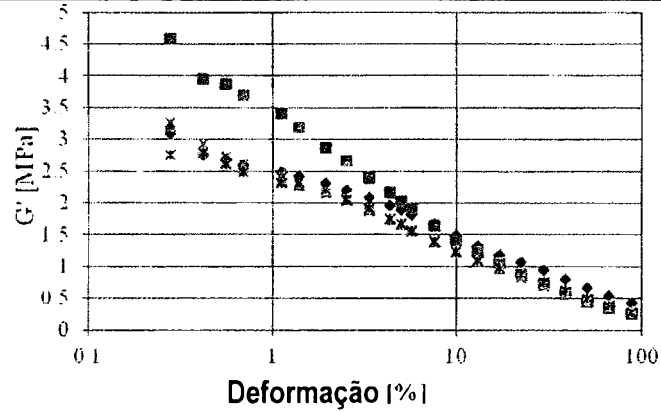
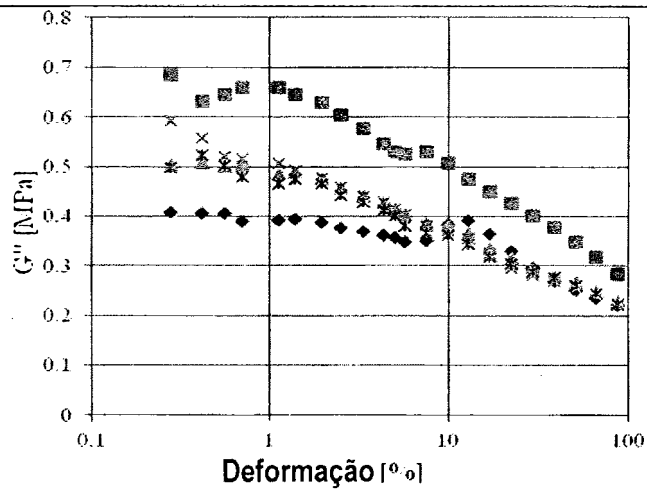


Figura 2

◆ Amostra 6 ■ Amostra 7 ▲ Amostra 8 x Amostra 9 * Amostra 10



◆ Amostra 6 ■ Amostra 7 ▲ Amostra 8 x Amostra 9 * Amostra 10



◆ Amostra 6 ■ Amostra 7 ▲ Amostra 8 x Amostra 9 * Amostra 10

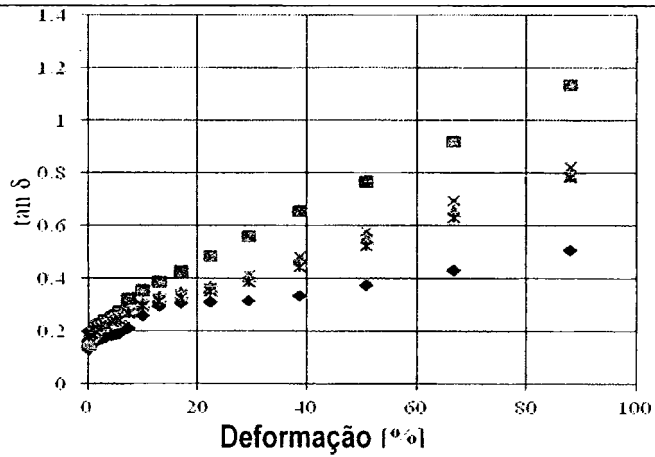


Figura 3

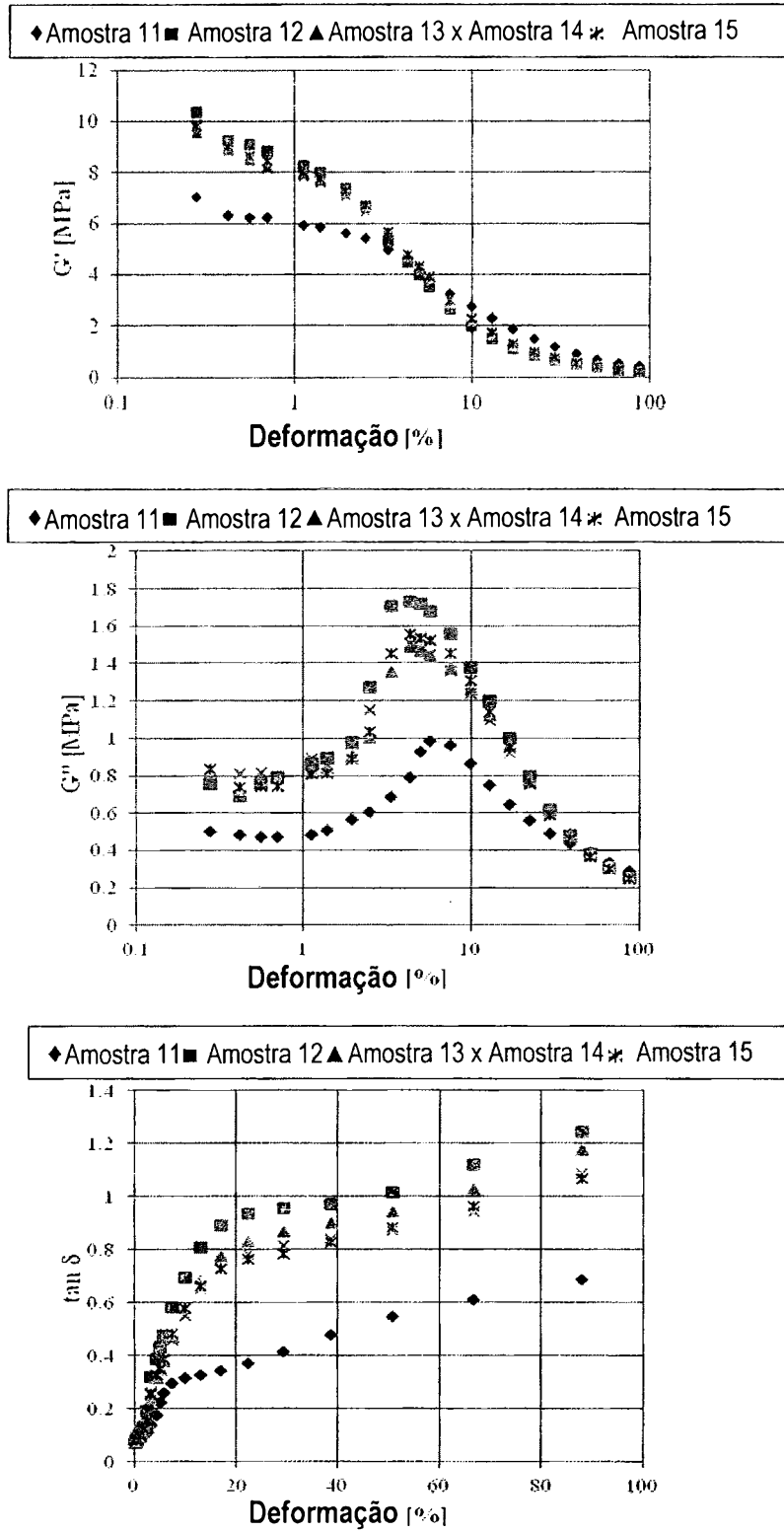


Figura 4

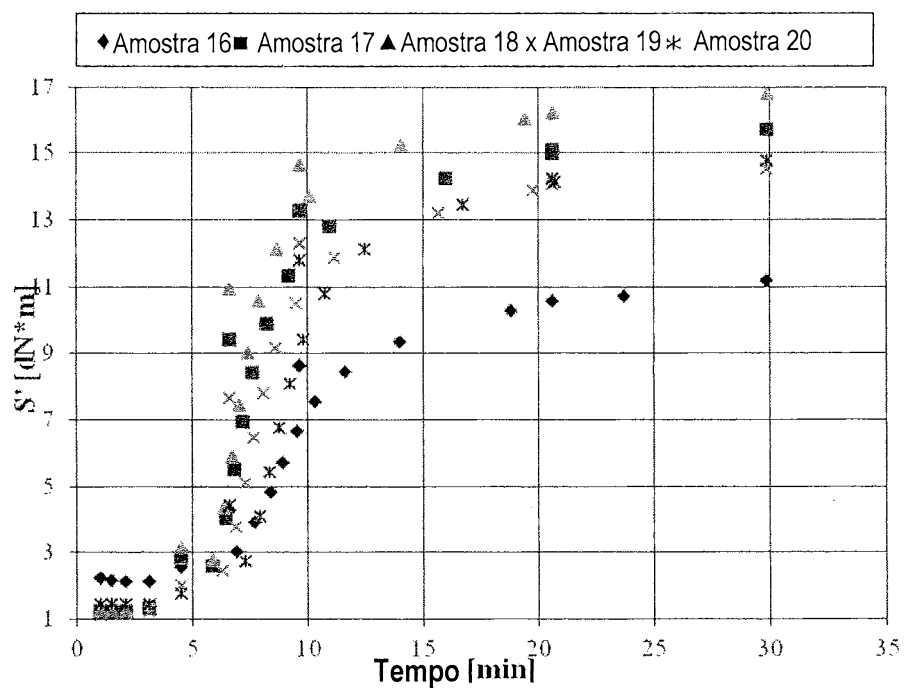
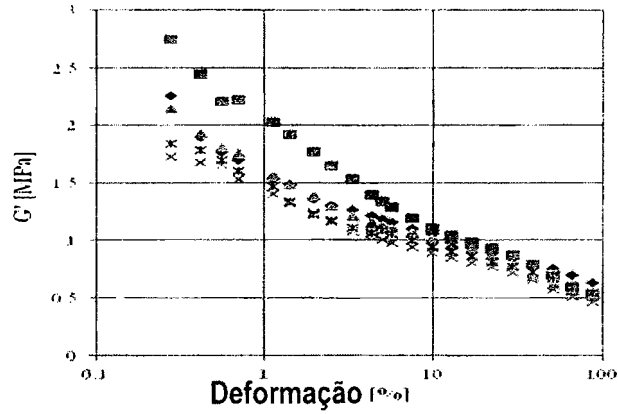
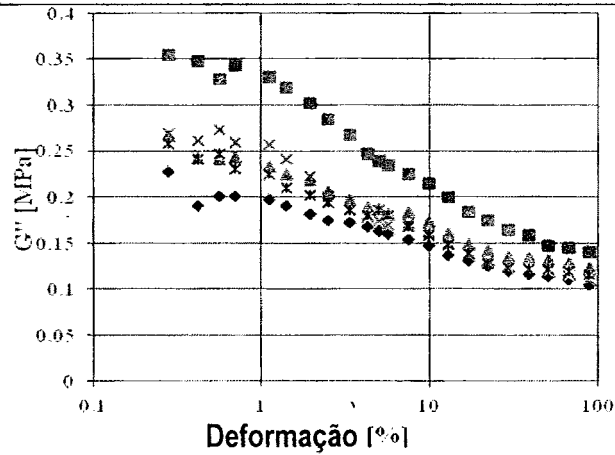


Figura 5

◆ Amostra 16 ■ Amostra 17 ▲ Amostra 18 x Amostra 19 * Amostra 20



◆ Amostra 16 ■ Amostra 17 ▲ Amostra 18 x Amostra 19 * Amostra 20



◆ Amostra 16 ■ Amostra 17 ▲ Amostra 18 x Amostra 19 * Amostra 20

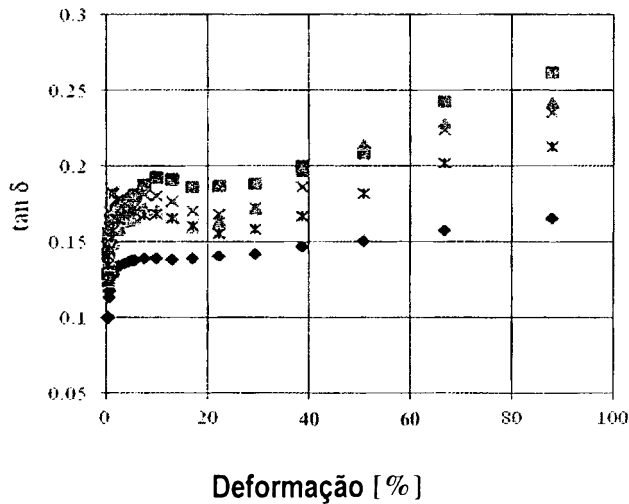


Figura 6

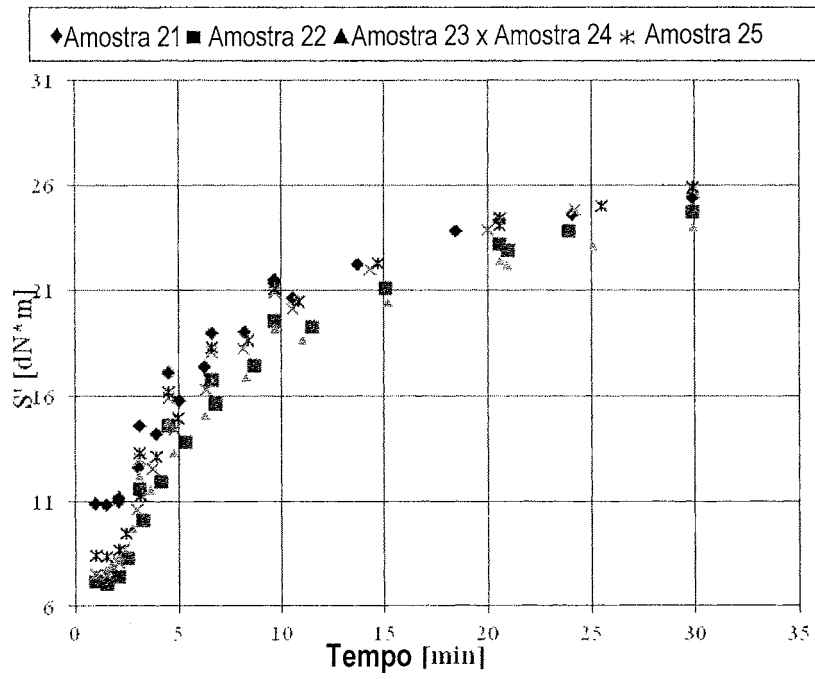


Figura 7

