



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

(11) PI 0703776-7 B1

(22) Data do Depósito: 25/10/2007

(45) Data de Concessão: 14/02/2018



(54) Título: POLÍMERO FUNCIONALIZADO

(51) Int.Cl.: C08G 73/08

(30) Prioridade Unionista: 26/10/2006 US 60/854,472

(73) Titular(es): BRIDGESTONE CORPORATION

(72) Inventor(es): DENNIS R. BRUMBAUGH; STEVEN LUO; CHRISTINE M. RADEMACHER; YUAN-YONG YAN

POLÍMERO FUNCIONALIZADO

INFORMAÇÕES ANTECEDENTES

Itens de borracha, tais como bandas de rodagem de pneus, são freqüentemente produzidos a partir de composições elastoméricas que contêm um ou mais materiais de reforço, tais como, por exemplo, negro de fumo particulado e sílica - ver, por exemplo, *The Vanderbilt Rubber Handbook*, 13th ed. (1990), pp. 603-04.

Uma boa capacidade de tração e resistência a abrasão constituem considerações principais para as bandas de rodagem de pneus. No entanto, a eficiência do gasto de combustível para os veículos automotores está relacionada com uma minimização de sua resistência à rolagem, a qual está correlacionada a uma redução da histerese e acúmulo de calor durante a operação do pneu. Tais considerações são, de certa forma, competidoras e algo contraditórias: as bandas de rodagem produzidas a partir de composições projetadas para proporcionar boa tração nas vias usualmente apresentam resistência à rolagem aumentada e vice versa.

As cargas, polímeros e aditivos são tipicamente escolhidos de forma a propiciar um comprometimento ou equilíbrio entre tais propriedades. A assegurar que as cargas de reforço estão bem dispersas por todos os materiais elastoméricos tanto melhora-se a capacidade de processamento como atua-se para melhorar as propriedades físicas. A dispersão de cargas pode ser melhorada pelo aumento de sua interação com o(s) elastômero(s). Os exemplos de esforços deste tipo incluem a mistura em temperatura elevada na presença de promotores seletivamente reativos, oxidação superficial dos materiais de composição, enxerto superficial e modificação química do polímero, tipicamente em uma parte terminal do mesmo.

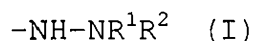
Vários materiais elastoméricos são freqüentemente utilizados na fabricação de vulcanizados, tais como, por

exemplo, componentes de pneus. Além da borracha natural, alguns dos mais empregados incluem o polibutadieno alto - cis, freqüentemente produzido por processos empregando catalisadores, e interpolímeros substancialmente aleatórios de estireno/butadieno, freqüentemente produzidos por processos que empregam iniciadores aniônicos. As funções que podem ser incorporadas ao polibutadieno alto - cis freqüentemente não podem ser incorporadas a interpolímeros de estireno/butadieno anionicamente iniciados e vice versa.

10 RESUMO

Em um aspecto é provido um polímero que inclui um radical hidrazona ligado diretamente, o qual pode opcionalmente estar localizado em uma parte terminal do polímero. Este pode ser provido pela reação de um polímero carbaniônico (ativo) com um composto de hidrazona.

Em outro aspecto é provida uma macromolécula que inclui uma cadeia polimérica e, diretamente ligado à cadeia, um grupamento definido pela fórmula:



Em que R^1 e R^2 são, cada um independentemente, grupos alquila, alquenila, cicloalquila, cicloalquenila, arila, alila, aralquila, alcarila, ou alquinila, substituídos ou não-substituídos; ou juntos formam um grupo alquileno, alquenileno, cicloalquileno, cicloalquenileno, ou arileno, substituído ou não-substituído.

Em outro aspecto é provido um método para a produção de um polímero funcionalizado. O método inclui a reação de um polímero carbaniônico com uma hidrazona de forma a prover um polímero que inclui a função hidrazina. Em certos aspectos, um dos átomos de nitrogênio que constituem a função hidrazina pode constituir um dos átomos de um grupamento cíclico. Opcionalmente, a função hidrazina pode ser reduzida a um grupo amina primário.

Em outro aspecto é provido um método para prover uma função amina para um polímero. O método inclui a reação

de um polímero carbaniônico com uma hidrazona de forma a
prover um polímero que inclui a função amina. Em certos
aspectos, a função amina pode ser uma estrutura cíclica na
qual o nitrogênio do amino constitui um átomo da estrutura
de anel. Caso desejado, a função pode ser reduzida para uma
amina primária.

Independentemente de como seja caracterizado, o
polímero pode interagir com uma carga particulada, tal
como, por exemplo, um negro de fumo. São também providas as
composições, incluindo vulcanizados, que incluem cargas
particuladas e tais polímeros, bem como métodos para a
produção e utilização de tais composições.

Em qualquer ou cada um de tais aspectos, o
polímero pode incluir grupos pendentes aromáticos
diretamente ligados, pode ser substancialmente linear, e/ou
pode incluir insaturação no interior e/ou pendente a partir
da cadeia polimérica. Tal insaturação pode resultar da
incorporação de unidades mero de polienos e de preferência
é substancialmente aleatória ao longo da cadeia do
polímero.

Outros aspectos da invenção ficarão claros para
os técnicos na área através da descrição de modalidades
ilustrativas que se segue. Para auxiliar à compreensão da
descrição a seguir de várias modalidades, certas definições
são providas imediatamente a seguir. Elas se destinam a
serem aplicadas em todo o presente documento, a menos que o
texto vizinho indique explicitamente uma intenção em
contrário.

"polímero" significa o produto de polimerização de um ou
mais monômeros e inclui homo, co, ter, tetra-polímeros,
etc.;

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

"copolímero" significa um polímero que inclui unidades mero derivadas a partir de pelo menos dois reagentes, tipicamente monômeros, e inclui o aleatório, de bloco, segmentado e de enxerto, etc; copolímeros

- 5 "interpolímero" significa um polímero que inclui unidades mero derivadas de pelo menos dois reagentes, tipicamente monômeros e inclui copolímeros, terpolímeros, tetrapolímeros e similares;

"carbaniônico" e "ativo" são termos usados de forma
10 intercambiável;

"hidrazona" significa um composto que inclui uma unidade $>C=N-N<$;

"hidrazina" significa um composto que inclui uma unidade $-NH-N<$;

- 15 "substituído" significa contendo um heteroátomo ou função (por exemplo, um grupo hidrocarbila) que não interfere com o propósito tencionado do grupo em questão;

"diretamente ligado" significa covalentemente ligado sem quaisquer átomos ou grupos intervenientes ou interpostos;

- 20 "polieno" significa uma molécula com pelo menos duas ligações duplas localizadas na porção ou cadeia mais longa da mesma, incluindo especificamente dienos, trienos e similares;

"radical" significa aquela porção de uma molécula que
25 permanece após reação com outra molécula, independentemente de se quaisquer átomos são incorporados ou perdidos como resultado da reação;

"parte terminal" significa uma extremidade de uma cadeia polimérica; e

- 30 "grupamento terminal" significa um grupo ou função localizada em uma parte terminal.

Por todo o presente documento, todos os valores apresentados na forma de percentuais são percentuais em peso, a menos que o texto vizinho indique explicitamente
35 uma intenção contrária.

DESCRIÇÃO DETALHADA DE MODALIDADES ILUSTRATIVAS

Como fica claro através do resumo acima, o polímero pode ser descrito ou caracterizado de diversas formas. Geralmente, ele inclui um grupamento definido pela fórmula (I). Tal polímero pode ser provido através da reação de um composto de hidrazona com um polímero carbaniônico (ativo), vantajosamente um que inclui grupos aromáticos pendentes e insaturação pendente ou no interior da cadeia polimérica.

O polímero pode ser elastomérico e pode incluir unidades mero que incluem insaturação, tais como aquelas derivadas a partir de polienos, particularmente dienos e trienos (por exemplo, o mirceno). Os polienos ilustrativos incluem dienos $C_4 - C_{12}$, particularmente dienos conjugados tais como, porém não limitados a, 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetil 1,3-butadieno e 1,3-hexadieno.

Os grupos aromáticos pendentes ligados diretamente podem ser providos através da incorporação de unidades mero derivadas a partir de aromáticos vinílicos, particularmente os aromáticos vinílicos $C_8 - C_{20}$ tais como, por exemplo, o estireno, α -metil estireno, p-metil estireno, os vinil tolúenos e os vinil naftalenos. Quando usados juntos com um ou mais polienos, as unidades mero com aromaticidade pendente podem constituir de cerca de 1 a cerca de 50 %, de cerca de 10 a cerca de 45 %, ou de cerca de 20 a cerca de 35 %, da cadeia polimérica. A microestrutura de tais interpolímeros pode ser aleatória, o que significa que as unidades mero derivadas a partir de cada tipo de monômero constituinte em geral não formam blocos e, em lugar disto, são incorporadas de uma maneira não repetitiva, essencialmente simultânea. A microestrutura aleatória pode prover particular benefício em algumas aplicações de uso final, tais como, por exemplo, composições de borracha usadas na fabricação de bandas de rodagem de pneus.

72

Os elastômeros exemplares incluem interpolímeros de um ou mais polienos e estireno, tais como, por exemplo, poli(estireno co-butadieno), também conhecidos como SBR.

Os polienos podem se incorporar a cadeias poliméricas em mais de uma forma. Especialmente para composições de borracha destinadas a aplicações de banda de rodagem de pneus, pode ser desejável controlar essa forma de incorporação de polieno. Uma cadeia polimérica com uma microestrutura geral 1,2-, dada na forma de um percentual numérico com base no teor total de polieno, de cerca de 10 a cerca de 80 %, opcionalmente de cerca de 25 a 65 %, pode ser desejável para certas aplicações de uso final. Um polímero que possua uma microestrutura 1,2- total de não mais do que cerca de 50 %, de preferência não mais do que cerca de 45 %, mais preferivelmente não mais do que cerca de 40 %, ainda mais preferivelmente não mais do que cerca de 35 % e mais preferivelmente não mais do que cerca de 30 %, com base no teor total de polieno, é considerado como sendo substancialmente linear.

O peso molecular médio numérico (M_n) do polímero é tal que tipicamente a amostra suprimida apresenta uma viscosidade Mooney de goma ($ML_4/100\text{ }^{\circ}\text{C}$) de ~2 a ~150, mais comumente de ~2,5 a ~125, ainda mais comumente de ~5 a ~100 e mais comumente de ~10 a ~75.

Tais tipos de polímeros podem ser produzidos por qualquer uma dentre uma variedade de técnicas de polimerização. A polimerização em solução propicia geralmente um maior grau de controle com relação a propriedades tais como aleatoriedade, microestrutura, etc., apesar de outras técnicas, por exemplo, polimerização em emulsão, também poderem ser utilizadas. As polimerizações em solução vêm sendo efetuadas desde meados do século 20, portanto os aspectos gerais da mesma são bem conhecidos pelos técnicos na área. No entanto, certos aspectos serão aqui providos por conveniência de referência.

73

As polimerizações em solução envolvem tipicamente um iniciador ao contrário, por exemplo, um catalisador. Os iniciadores exemplares incluem compostos de organolítio, em particular compostos de alquil lítio. Os exemplos de iniciadores de organolítio incluem o N-lítio hexametileno imina, n-butil lítio, tributil-estanho-lítio, compostos de dialquil aminolítio tais como o dimetil aminolítio, dietil aminolítio, dipropil aminolítio, dibutil aminolítio e similares, compostos de dialquil amino alquil lítio tais como o dietil amino propil lítio, e aqueles compostos de trialquil-estanol-lítio envolvendo grupos alquila $C_1 - C_{12}$, de preferência $C_1 - C_4$.

Também podem ser usados iniciadores multifuncionais, isto é, iniciadores capazes de formar polímeros com mais de uma extremidade ativa. Os exemplos de iniciadores multifuncionais incluem, porém não ficam limitados a, 1,4-dilítiobutano, 1,10-dilítioodecano, 1,20-dilítioeicosano, 1,4-dilítiobenzeno, 1,4-dilítionaftaleno, 1,10-dilítioantraceno, 1,2-dilítio-1,2-difeniletano, 1,3,5-trilítio-pentano, 1,5,15-trilítioeicosano, 1,3,5-trilítiocicloexano, 1,3,5,8-tetralítioodecano, 1,5,10,20-tetralítioeicosano, 1,2,4,6-tetralítiocicloexano e 4,4'-dilítio-bifenil.

Além de iniciadores de organolítio, podem também ser usados os chamados iniciadores funcionalizados, que são incorporados à cadeia polimérica, propiciando desse modo um grupo funcional na extremidade iniciada da cadeia. Os exemplos de tais materiais incluem aril tioacetais litiados (ver, por exemplo, a publicação de patente US Nº 2006/0 030 657) e os produtos de compostos de organolítio e, por exemplo, compostos orgânicos contendo N, tais como aldiminas, cetoiminas, aminas secundárias substituídas, tais como o di-isopropenil benzeno (ver, por exemplo, as US 5.153.159 e 5.567.815).

79

Os solventes úteis para polimerização aniônica incluem alcanos cíclicos e acíclicos $C_5 - C_{12}$, bem como seus derivados alquilados, certos compostos aromáticos líquidos e misturas de tais. Os técnicos na área estão informados sobre outras opções e combinações de solventes.

Nas polimerizações em solução, tanto a aleatoriedade como o teor de vinila (isto é, a microestrutura 1,2-) podem ser elevados pela inclusão de um coordenador, usualmente um composto polar, nos ingredientes da polimerização. Podem ser usados até 90 ou mais equivalentes de coordenador por equivalente de iniciador, com a quantidade dependendo, por exemplo, da quantidade de teor de vinila desejado, do nível de monômero não polieno empregado, da temperatura de reação e da natureza do coordenador específico empregado. Os compostos úteis como coordenadores incluem compostos orgânicos que incluem um heteroátomo possuindo um par de elétrons não ligados (por exemplo, O ou N). Os exemplos incluem éteres dialquílicos de mono e oligo-alquilenoglicóis, éteres coroados, aminas terciárias tais como a tetrametiletilenodiamina, THF, oligômeros de THF, oxolanil alcanos oligoméricos lineares e cíclicos (ver, por exemplo, US 4.429.091), tais como o 2,2'-di(tetrahidrofuril)propano, dipiperidiletano, hexametilfosforamida, N, N'-dimetilpiperazina, diaza biciclo-octano, éter dietílico, tributilamina e similares.

Apesar de os técnicos na área conhecerem as condições tipicamente empregadas na polimerização em solução, será provida uma descrição representativa para conveniência do leitor. O que se segue está baseado em um processo em batelada, apesar de a extensão da presente descrição para processos semi-batelada ou contínuos se inserir na capacidade dos técnicos na área.

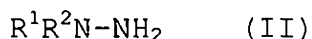
As polimerizações em solução se iniciam tipicamente pela carga de uma mistura de monômeros e solventes para um recipiente de reação adequado, seguida

pela adição de um coordenador (se usado) e iniciador, os
quais são freqüentemente adicionados como parte de uma
solução ou mistura; alternativamente o(s) monômero(s) e
coordenador podem ser adicionados ao iniciador. O
5 procedimento é tipicamente efetuado sob condições anidras e
anaeróbicas, principalmente devido à sensibilidade à
umidade e ao ar da maioria dos iniciadores e polímeros
ativos produzidos com eles. Os reagentes podem ser
aquecidos até cerca de 150 °C e agitados. Após ter sido
10 alcançado um grau desejado de conversão, a fonte de calor
(se usada) pode ser removida e, caso o recipiente de reação
esteja reservado somente para polimerizações, a mistura
reacional é removida para um recipiente de pós-
polimerização para a funcionalização e/ou supressão. Neste
15 ponto, a mistura reacional é comumente designada como uma
"massa de polímero" devido à sua concentração relativamente
elevada de polímero.

O polímero da presente invenção inclui um
grupamento definido pela fórmula (I). Uma forma conveniente
20 de prover tal grupo para o polímero é através da introdução
de uma ou mais funções de hidrazina.

Uma técnica para prover a função hidrazina
consiste em reagir um polímero carbaniónico com uma ou mais
hidrazonas, várias das quais estão comercialmente
25 disponíveis. As hidrazonas podem também ser formadas por
condensação de um aldeído ou cetona com um composto
contendo um grupo $>N-NH_2$, tipicamente em uma razão molar de
1:1, em um solvente apropriado. Temperaturas moderadas (por
exemplo, cerca de 10 a cerca de 60 °C, freqüentemente cerca
30 de 20 a cerca de 50 °C) são tipicamente suficientes para
permitir uma reação praticamente completa dentro de um
intervalo de tempo razoável (por exemplo, umas poucas
horas). O isolamento e purificação da hidrazona podem ser
efetuados por procedimentos padrão, tais como por
35 destilação a vácuo, cromatografia em coluna, etc.

Os compostos contendo um grupo $>\text{N}-\text{NH}_2$ incluem aqueles representados pela fórmula geral:



Em que R^1 e R^2 são como acima definido em relação a fórmula (I). Os exemplos de tais materiais incluem, porém não ficam limitados a, 1,1-dimetilhidrazina, 1,1-dietilhidrazina, 1-metil-1-etilhidrazina, 1-metil-1-fenilhidrazina, etc., bem como compostos heterocíclicos amino substituídos tais como 1-aminopiperidina, 1-aminopiperazina, 1-amino-4-metil - piperazina, 1-aminopirrolidina, 1-aminohomopiperidina (isto é, N-amino hexametileno-imina), 1-aminopiridínio e similares, bem como piperidinas e piperazinas similares que incluam substituições em um ou mais átomos de carbono do anel. Em certas modalidades, podem ser preferidos compostos heterocíclicos amino substituídos, em particular a 1-aminopirrolidina, 1-aminopiperidina e 1-aminohomopiperidina.

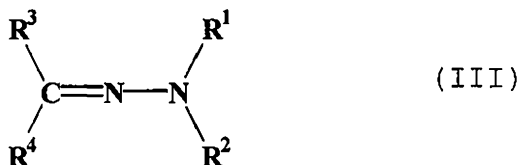
A reação de condensação empregada para formar a hidrazona pode empregar uma cetona ou um aldeído. A descrição que se segue está focada em aldeídos, porém os técnicos na área podem facilmente estender os ensinamentos de modo a prover uma lista similar de cetonas.

Os aldeídos que podem ser usados na formação de hidrazonas úteis não estão particularmente limitados do ponto de vista estrutural. Exemplos não limitantes de aldeídos potencialmente úteis incluem o formaldeído; alquil aldeídos tais como o etanal (acetaldeído), propanal (propionaldeído), butanal (butiraldeído), pentanal (valeraldeído), hexanal (caproaldeído), heptanal, octanal, etc.; cicloalcano carboxaldeídos tais como ciclopentano carboxaldeído, cicloexano-carboxaldeído, cicloheptano-carboxaldeído, ciclooctano-carboxaldeído, etc.; compostos aromáticos com função aldeído tais como o benzaldeído e qualquer um dentre uma variedade de benzaldeídos substituídos, incluindo, porém não limitados a, 2-, 3-, ou

77

4-dimetil amino benzaldeído; compostos heterocíclicos com
função aldeído tais como 2-, 3-, ou 4-piridina
carboxaldeído, 2- ou 3-pirrola carboxaldeído, 2- ou 3-
furaldeído, N-metilpirrola 2-carboxaldeído e N-metil
5 imidazola-2-carboxaldeído; e metalloceno aldeídos tais como
ferroceno carboxaldeído. Em certas modalidades, podem ser
preferidas hidrazonas produzidas a partir de alquil
aldeídos, em particular propanal e butanal, bem como
cicloalcano-carboxaldeídos, em particular cicloexano-
10 carboxaldeído.

As hidrazonas exemplares podem ser descritas pela
fórmula geral:



Em que R^1 e R^2 são tal como acima definido em relação a
fórmula (I) e R^3 e R^4 são, independente, H ou um grupo
15 alquila, alquenila, cicloalquila, cicloalquenila, arila,
alila, aralquila, alcarila, ou alquinila, substituídos ou
não-substituídos, ou juntos formam um grupo alquilenos,
alquenileno, cicloalquileno, cicloalquenileno, ou arileno,
substituído ou não-substituído.

20 As hidrazonas preferidas incluem aquelas que
resultam a partir da condensação de um composto
heterocíclico amino substituído, em particular a 1-amino
piperidina, 1-aminopirrolidina, ou 1-aminohomopiperidina, e
um alquilaldeído, em particular alquil aldeídos $\text{C}_2 - \text{C}_6$ tais
25 como o propanal e o butanal, ou um cicloalcano
carboxaldeído, em particular o cicloexano carboxaldeído. Um
material representativo que se insere em tal classe é a
cicloexano-carboxaldeído-piperidina-hidrazona.

Um radical hidrazona pode ser provido como um
30 grupamento terminal por funcionalização de um polímero
antes da interrupção da reação, vantajosamente quando ela
está no acima mencionado estado de massa de polímero. Um

método para efetuar tal funcionalização envolve a introdução na massa de polímero de uma ou mais hidrazonas, deixando-se que tais hidrazonas reajam nas extremidades ativas do polímero. Acredita-se que o átomo de carbono do grupo $>C=N-N<$ da hidrazona se adicione à cadeia do polímero, o que resulta, após a supressão com um composto contendo hidrogênio ativo (por exemplo, água, um álcool, um ácido, etc.) em um grupamento terminal representado pela fórmula $-NH-NR^1R^2$ (fórmula I), em que R^1 e R^2 são, cada um independentemente, grupos alquila, alquenila, cicloalquila, cicloalquenila, arila, alila, aralquila, alcarila, ou alquinila, substituídos ou não-substituídos, ou juntos formam um grupo alquileno, alquenileno, cicloalquileno, cicloalquenileno, ou arileno, substituídos ou não-substituídos. (No texto acima, os termos cicloalquileno e cicloalquenileno substituídos incluem compostos heterocíclicos tais como o morfolino e seus derivados, N-alquilpiperazinas, piridinas e similares). Um grupamento terminal exemplar é $-NH-Pip$, em que Pip representa a função piperidinila (que pode ser provida a partir de um composto da fórmula geral (II), com R^1 e R^2 juntos constituindo um grupo alquileno de 5 carbonos). Em certas modalidades, o provimento de tal função a partir de uma das hidrazonas preferidas acima descritas pode resultar em polímeros que apresentam propriedades particularmente vantajosas quando compostas com, entre outros, cargas de reforço tais como o negro de fumo.

A reação da hidrazona com um polímero ativo pode ser efetuada de forma relativamente rápida (de poucos minutos a poucas horas) em temperaturas moderadas (por exemplo, de 0 a 75 °C).

Apesar de certamente não ser necessário, um grupamento terminal tal como aqueles representados pela fórmula I pode ser convertido para a função de amina primária através do uso de um agente redutor, tal como, por

exemplo, qualquer um dentre uma variedade de metais (notavelmente o zinco, em particular sob condições ácidas) ou $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

5 A supressão pode ser efetuada por agitação do polímero com um composto contendo hidrogênio ativo, tal como um álcool ou um ácido, por até cerca de 120 minutos, em temperaturas de cerca de 25 a cerca de 150 °C.

10 O solvente pode ser removido da massa de polimerização suprimida por técnicas convencionais, tais como por secagem em tambor, secagem em extrusora, secagem sob vácuo, ou similares, as quais podem ser combinadas com coagulação com água, álcool, ou vapor e dessolventização térmica. Caso seja efetuada a coagulação, pode ser desejável secagem em estufa.

15 O polímero resultante pode ser utilizado em um composto para banda de rodagem, ou pode ser misturado com qualquer borracha empregada convencionalmente para bandas de rodagem, incluindo borracha natural e/ou borrachas sintéticas não funcionalizadas, tais como, por exemplo, um
20 ou mais dentre homo e interpolímeros que incluem apenas unidades mero derivadas de polienos (por exemplo, polibutadieno, polisopreno e copolímeros incorporando butadieno, isopreno e similares), SBR, borracha butílica, neopreno, borracha de etileno / propileno, borracha de
25 etileno / propileno / dieno, borracha de acrilonitrila / butadieno, borracha de silicone, flúor elastômeros, borracha de etileno / acrílico, interpolímero de etileno / acetato de vinila, borrachas de epicloridrina, borrachas de polietileno clorado, borrachas de polietileno cloro
30 sulfonado, borracha nitrílica hidrogenada, borracha de tetraflúor etileno/propileno e similares. Quando um ou mais polímeros funcionalizados são misturados com borracha(s) convencional(is), as quantidades podem variar de cerca de 5 a cerca de 99 % da borracha total, com as borrachas
35 convencionais completando o restante da borracha total. A

quantidade mínima depende, em grau significativo, do grau de redução de histerese desejado.

Os compostos elastoméricos são tipicamente carregados até uma fração volumétrica, a qual consiste do volume total de cargas adicionadas dividido pelo volume total da matéria prima elastomérica, freqüentemente de ~ 25 %; quantidades típicas (combinadas) de cargas de reforço variam de cerca de 30 a cerca de 100 phr, com a parte terminal superior da faixa sendo definida, em grande parte, por quão eficazmente os equipamentos de processamento podem lidar com as viscosidades aumentadas obtidas quando tais cargas são empregadas.

As cargas úteis incluem várias formas de negro de fumo, incluindo, porém não limitadas a, negros de fumo de fornalhas, de canal e de lamparina. Mais especificamente, os exemplos de negros de fumo incluem negros de fumo de fornalhas de super abrasão, negros de fumo de fornalhas de alta abrasão, negros de fumo de fornalhas de extrusão rápida, negros de fumo de fornalhas de finos, negros de fumo de fornalhas de super abrasão intermediária, negros de fumo de fornalhas semi-reforçadas, negros de fumo de canal de processamento médio, negros de fumo de canal de processamento pesado, negros de fumo de canal condutor e negros de fumo de acetileno; podem ser utilizadas misturas de dois ou mais de tais. São preferidos negros de fumo possuindo uma área superficial (EMSA) de pelo menos 20 m²/g, de preferência pelo menos cerca de 35 m²/g. As áreas superficiais podem ser determinadas de acordo com a ASTM D-1765, usando-se a técnica de cetil trimetil brometo de amônio (CTAB). Os negros de fumo podem estar em forma pelotizada, ou de uma massa floculada não pelotizada, apesar de que o negro de fumo não pelotizado pode ser preferido para uso em certos misturadores.

A quantidade de negro de fumo pode ser de até cerca de 50 phr, com cerca de 5 a cerca de 40 phr sendo típica.

A sílica (SiO_2) amorfa também pode ser utilizada como uma carga. As sílicas são geralmente classificadas como sílica hidratadas de processo via úmida pois elas são produzidas por uma reação química em água, a partir da qual elas são precipitadas na forma de partículas esféricas ultra finas. Tais partículas primárias se associam fortemente em agregados. Uma "sílica altamente dispersável" consiste de qualquer sílica que possui uma capacidade bastante substancial de se desaglomerar e dispersar em uma matriz elastomérica, que pode ser observada por microscopia de seção delgada.

A área superficial propicia uma medida confiável do caráter de reforço das diferentes sílicas; o método de Brunauer, Emmet e Teller ("BET") (descrito em in *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, p. 309 e seguintes) constitui um método reconhecido para a determinação da área superficial. As áreas superficiais BET das sílicas são geralmente menores que $450 \text{ m}^2/\text{g}$, comumente de ~ 32 a $\sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$, ou de ~ 100 a $\sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$, ou de ~ 150 a $\sim 220 \text{ m}^2/\text{g}$.

O pH da carga de sílica (quando usada) é geralmente de cerca de 5 a cerca de 7 ou ligeiramente acima, de preferência de cerca de 5,5 a cerca de 6,8.

As sílicas comercialmente disponíveis incluem várias categorias de sílicas Hi-Sil™ em pó e sílicas granuladas (PPG Industries, Inc., de Pittsburgh, Pennsylvania). Outros fornecedores de silícios comercialmente disponíveis incluem a Grace Davison (Baltimore, Maryland), a Degussa Corp. (Parsippany, New Jersey), a Rhodia Silica Systems (Cranbury, New Jersey) e a J. M. Huber Corp (Edison, New Jersey).

A sílica pode ser empregada na quantidade de cerca de 1 a cerca de 100 partes por peso (ppb) por 100

partes do polímero (parts per hundred of resin - phr), de preferência em uma quantidade de cerca de 5 a cerca de 80 phr. Quando usada com negro de fumo, a quantidade de sílica pode ser reduzida até cerca de 1 phr; a medida que a
5 quantidade de sílica se reduz, podem ser empregadas menores quantidades dos auxiliares de processamento, e silano, caso alguma seja empregada.

Quando é empregada sílica, um agente de acoplamento tal como um silano é freqüentemente adicionado
10 de forma a assegurar uma boa mistura e interação com os elastômeros. Geralmente, a quantidade de silano adicionada varia entre cerca de 4 e 20 %, com base no peso de carga de sílica presente no composto elastomérico.

Os agentes de acoplamento podem apresentar uma
15 fórmula geral de A-T-X, na qual A representa um grupo funcional capaz de se ligar física e/ou quimicamente com um grupo na superfície da carga de sílica (por exemplo, grupos silanol de superfície); T representa uma ligação de grupo hidrocarboneto; e X representa um grupo funcional capaz de
20 se ligar com o elastômero (por exemplo, através de uma ligação contendo enxofre). Tais agentes de acoplamento incluem organosilanos, em particular alcoxi silanos polissulfuradas (ver, por exemplo, as Patentes U.S. Nºs 3.873.489, 3.97.103, 3.997.581, 4.002.594, 5.580.919,
25 5.583.245, 5.663.396, 5.684.171, 5.684.172, 5.696.197), ou poliorganosiloxanas contendo as funções X e A acima mencionadas. Um agente de acoplamento exemplar é o tetrasulfeto de bis[3-(triethoxysilil) propil].

A adição de um auxiliar de processamento pode ser
30 usada para reduzir a quantidade de silano empregado. Ver, por exemplo, a Patente U.S. Nº 6.525.118 para uma descrição de ésteres de ácidos graxos de açúcares usados como auxiliares de processamento. Cargas adicionais úteis como auxiliares de processamento incluem, porém não ficam
35 limitados a, cargas minerais, tais como argila (silicato de

alumínio hidratado), talco (silicato de magnésio hidratado) e mica, bem como cargas não minerais tais como uréia e sulfato de sódio. As micas preferidas contêm principalmente alumina, sílica e carbonato de potássio, apesar de outras
5 variantes serem também úteis, tal como descrito mais adiante. As cargas adicionais podem ser utilizadas em uma quantidade de até cerca de 40 phr, tipicamente até cerca de 20 phr.

Podem também ser adicionados outros aditivos de
10 borracha convencionais. Estes incluem, por exemplo, óleos de processo, plastificantes, antidegradantes tais como antioxidantes e antiozonantes, agentes de cura e similares.

Todos os ingredientes podem ser misturados por meio de equipamentos padrão, tais como, por exemplo,
15 misturadores Banbury ou Brabender. Tipicamente a mistura ocorre em dois ou mais estágios. Durante o primeiro estágio (frequentemente denominado como o estágio da mistura principal - "masterbatch"), a mistura é iniciada tipicamente em temperaturas de ~ 120 a 130 °C e elevada até
20 ser atingida a chamada temperatura da gota, tipicamente de ~ 165 °C.

Quando uma formulação inclui sílica, é frequentemente empregado um estágio separado de remoagem para a adição separada dos componentes de silano. Tal
25 estágio é frequentemente efetuado em temperaturas similares, porém frequentemente ligeiramente mais baixas que, àquelas empregadas no estágio do "masterbatch", isto é, se elevando de ~ 90 °C até uma temperatura de gota da ~ 150 °C.

30 Os compostos de borracha reforçados são convencionalmente curados com cerca de 0,2 a cerca de 5 phr de um ou mais agentes de vulcanização conhecidos, tais como, por exemplo, enxofre ou sistemas de cura baseados em peróxidos. Para uma descrição geral de agentes de
35 vulcanização adequados, o leitor interessado pode consultar

um apanhado geral, tal como aquele provido em Kirk-Othmer, *Enciclopedia of Chem. Tech.*, 3d ed., (Wiley Interscience, New York, 1982), vol. 20, pp. 365-468. Os agentes de vulcanização, aceleradores, etc., são adicionados em um estágio final de mistura. Para reduzir a possibilidade de queima indesejável e/ou estabelecimento prematuro da vulcanização, tal etapa de mistura é freqüentemente efetuada em temperaturas mais baixas, por exemplo, iniciando-se em ~ 60 a 65 °C e não ultrapassando de ~ 105 a ~ 110 °C.

Subseqüentemente, a mistura composta é processada (por exemplo, moída) em lâminas antes de ser conformada em uma variedade de componentes e a seguir vulcanizada, o que ocorre tipicamente entre ~ 5 e ~ 15 °C acima das temperaturas mais elevadas empregadas durante os estágios de mistura, mais comumente a cerca de 170 °C.

Os exemplos ilustrativos, não limitantes, que se seguem propiciam ao leitor detalhes das condições e materiais que podem ser úteis para a prática da presente invenção.

EXEMPLOS

Nos exemplos, foram usados para todas as preparações recipientes de vidro previamente selados com liners do tipo septo extraídos e tampas-coroa (crown) perfuradas, sob uma purga positiva com N₂. Foram usados butadieno (22,1 % em hexano), estireno (33 % em hexano), hexano, n-butil lítio (1,60 M em hexano), solução de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril) propano (solução 1,6 M solution em hexano, armazenada sobre CaH₂), e solução de hidroxitolueno butilado (BHT) em hexano.

Os reagentes e matérias primas comercialmente disponíveis incluíam os seguintes (com as purezas comerciais citadas entre parênteses), todos eles adquiridos da Sigma Aldrich Co. (St. Louis, Missouri) e utilizados sem purificação adicional, a menos que, ao contrário, notado em

um exemplo específico: cicloexano-carbaldeído (98 %), 2-piridina-carboxaldeído (99 %), N-metil-2-pirrol-carboxaldeído (98 %), piridina (99 %), solução de formaldeído, propanal (97 %), butanal (99,5 %), acetone
 5 (99,9 %), benzaldeído (99,5 %), N-metil-imidazol-2-carboxaldeído (98 %), 4-dimetilamino-benzaldeído (99 %), ferroceno-carboxaldeído (98 %), 2-furaldeído (99 %), 1-aminopiperidina (97 %), 1-amino-4-metil-piperazina (97 %), 1-aminohomopiperidina (95 %), 1,1-dimetilhidrazina (98 %) e
 10 1-metil-1-fenilhidrazina (97 %).

Os materiais de hidrazona utilizados nos exemplos foram preparados através de uma série de reações de condensação em piridina, envolvendo quantidade equimolares de uma variedade de compostos da fórmula II. Os reagentes
 15 usados para a preparação de cada tipo de hidrazona empregada nos exemplos são apresentados a seguir na Tabela 1.

Tabela 1: Reagentes usados para a preparação das hidrazonas

Exemplo	Aldeído ou cetona	Composto da fórmula II
2	formaldeído	1-aminopiperidina
3	propanal	1-aminopiperidina
4	butanal	1-aminopiperidina
5	Cicloexano-carboxaldeído	1-aminopiperidina
6	acetona	1-aminopiperidina
7	benzaldeído	1-aminopiperidina
8	2-piridina-carboxaldeído	1-aminopiperidina
9	N-metil 2-pirrol-carboxaldeído	1-aminopiperidina
10	N-metil 2-imidazola- 2-carboxaldeído	1-aminopiperidina
11	4-dimetilamino benzaldeído	1-aminopiperidina
12	ferroceno aldeído	1-aminopiperidina
13	Cicloexano-carboxaldeído	1-amino- 4-metilpiperazina
14	Cicloexano-carboxaldeído	1,1-dimetilhidrazina
15	benzaldeído	1,1-dimetilhidrazina
16	2-furaldeído	1,1-dimetilhidrazina
17	Cicloexano-carboxaldeído	1-metil-1-fenilhidrazina

O isolamento e purificação de cada um envolveram técnicas padrão, incluindo destilação a vácuo e cromatografia em coluna (utilizando solventes de eluição tais como acetato de etila e hexano (mistura a 20:80) e éter dietílico e hexano (mistura a 10:90)). Uma solução 1,0 M foi preparada a partir de cada hidrazona purificada, usando-se hexano como solvente para as hidrazonas alifáticas e tolueno para as hidrazonas aromáticas.

Os dados de testes nos exemplos foram obtidos sobre composições com cargas, preparadas de acordo com a formulação apresentada nas Tabelas 2a (apenas negro de fumo) e 2b (negro de fumo e sílica). Em tais tabelas, a N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilenodiamina atua como um antioxidante, a benzotiazil-2-ciclohexilsulfenamida e a N,N'-difenilguanidina atuam como aceleradores e a N-(tio-ciclohexil)-ftalimida atua como um inibidor contra a vulcanização prematura.

Tabela 2a: Formulação de composto, apenas negro de fumo

<u>Masterbatch</u>	<u>Quantidade (phr)</u>
Polímero	100
negro de fumo (tipo N343)	55
Cera	1
N-fenil- N'-(1,3-dimetil butil)- p-fenilenodiamina	0,95
ZnO	2,5
ácido esteárico	2
óleo de processamento aromático	10
<u>Final</u>	
Enxofre	1,3
N-ciclohexilbenzotiazola-2-sulfenamida	1,7
N,N'-difenilguanidina	0,2
TOTAL	174,65

Tabela 2b: Formulação de composto, negro de fumo e sílica

<u>Masterbatch</u>	<u>Quantidade (phr)</u>
polímero	100
silica	30
negro de fumo (tipo N343)	35
<i>N</i> -fenil- <i>N'</i> -(1,3-dimetilbutil)- <i>p</i> -fenilenodiamina	0,95
ácido esteárico	1,5
Óleo de processamento aromático	10
<u>Remoagem</u>	
60% dissulfeto de silano em carreador	4,57
<u>Final</u>	
ZnO	2,5
Enxofre	1,7
<i>N</i> -ciclohexil-benzotiazola-2-sulfenamida	1,5
<i>N</i> -(tio-ciclohexil)-ftalimida	0,25
<i>N,N'</i> -difetilguanidina	0,5
TOTAL	188,47

28

Os dados correspondentes a "50 °C Dynastat tan δ " foram obtidos através de testes em um espectrômetro mecânico Dynastat™ (Dynastatics Instruments Corp., de Albany, New York) utilizando-se as seguintes condições: 1 Hz, massa estática de 2 kg e 1,25 kg de carga dinâmica, uma amostra de borracha vulcanizada cilíndrica (9,5 mm de diâmetro X 16 mm de altura), e 50 °C.

Os dados correspondentes a "índice de dispersão" foram calculados usando-se a equação:

$$DI = 100 - \exp[A \times \log_{10}(F^2H) + B]$$

Em que F é o número de picos de rugosidade/cm, H é a altura média do pico de rugosidade e A e B são constantes provenientes do método B da ASTM D 2663-89. Os dados de perfil F e H foram obtidos por análise de amostras de corte (~ 3,5 x 2 x 0,2 cm) com um perfilômetro Surfanalyzer™ (Mahr Federal Inc.; Providence, Rhode Island), utilizando-se o procedimento descrito no método C (da ASTM-D 2663-89).

Os dados correspondentes a "borracha de ligação" foram determinados usando-se o procedimento descrito por J.J. Brennan et al., *Rubber Chem. e Tech.*, **40**, 817 (1967).

A um reator purgado com N₂, equipado com um agitador, foram adicionados 1,61 kg de hexano, 0,41 kg de solução de estireno e 2,46 kg de solução de butadieno. O reator foi carregado com 3,60 ml de n-butil lítio, seguidos
5 por 1,05 ml de solução de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril) propano. A camisa do reator foi aquecida até 50 °C e, após 26 minutos, a temperatura da batelada atingiu um pico de ~ 66 °C.

29

Após ~ mais 30 minutos, a massa de polímero foi
10 transferida do reator para recipientes de vidro secos. Um controle (amostra 1) foi suprimido com isopropanol.

Cada uma de dezesseis outras amostras foram finalizadas (banho a 50 °C por ~ 30 minutos) com ~ 6 ml de uma das soluções 1,0 M dos produtos de hidrazona providos a
15 partir do conjunto de reagentes descritos na Tabela 1 em mais 20 ml do solvente usado para preparar a solução 1,0 M.

Estas e o controle (amostra 1) foram coaguladas em isopropanol contendo BHT e secas em tambor.

Usando-se a formulação da Tabela 2a acima, foram
20 preparados compostos elastoméricos vulcanizáveis contendo cargas de reforço a partir das amostras 1 a 17. os resultados dos testes físicos sobre tais compostos estão na Tabela 3 a seguir.

Tabela 3: Dados de testes dos exemplos 1 a 6

	1	2	3	4	5	6
M_n (kg/mol)	131	113	126	113	126	107
M_w/M_n	1,06	1,04	1,05	1,06	1,05	1,07
% acoplamento	0	0,0	1,9	2,7	2,5	5,2
T_g (°C)	-35,9	-35,6	-33,0	-37,9	-35,9	-38,3
Índice de dispersão	96,5	98,2	95,1	96,2	95,4	97,3
Borracha de ligação (%)	13,9	23,5	37,1	35,8	36,5	25,5
MDR t_{50} (min) a 171°C	2,73	2,51	2,46	2,04	1,92	2,43
MH-ML (kg-cm) a 171°C	19,8	18,5	16,1	16,3	16,7	17,6
ML ₁₊₄ a 130°C	32,0	29,1	48,7	41,4	52,2	27,3
Módulo de 300% a 23°C (MPa)	13,2	12,4	12,8	13,9	14,6	10,8
Resistência elástica a 23°C (MPa)	15,5	18,8	18,6	22,4	22,8	17,5
Tan δ de varredura de temp. 0°C	0,228	0,218	0,288	0,226	0,279	0,207
Tan δ de varredura de temp. 50°C	0,258	0,235	0,165	0,169	0,160	0,218
RDA 0,25-14% $\Delta G'$ (MPa)	3,885	2,121	0,614	0,642	0,584	1,812
Tan δ de Varredura de tensão RDA (5% tensão) a 50°C	0,2196	0,1698	0,1157	0,1113	0,1030	0,1857
Tan δ de Dynastat a 50°C	0,2062	0,1674	0,1210	0,1100	0,1060	0,1782

Tabela 3 (cont.): Dados de Teste dos Exemplos 7 a 12

	7	8	9	10	11	12
M_n (kg/mol)	128	148	127	102	106	109
M_w/M_n	1,04	1,16	1,05	1,07	1,04	1,06
% acoplamento	0,0	27,1	0,0	3,3	0,0	2,8
T_g (°C)	-35,8	-35,9	-35,9	-36,8	-35,6	-35,5
Índice de dispersão	94,8	92,8	94,5	96,3	93,8	97,7
Borracha de ligação (%)	33,9	26,1	27,6	25,5	24,1	25,4
MDR t_{50} (min) a 171°C	2,23	2,51	2,24	2,35	2,49	2,24
MH-ML (kg-cm) a 171°C	17,8	18,2	18,3	18,7	16,8	17,5
ML ₁₊₄ a 130°C	42,2	52,0	39,2	34,3	28,6	29,2
Módulo de 300% a 23°C (MPa)	14,0	14,4	13,5	12,1	11,5	12,1
Resistência elástica a 23°C (MPa)	19,1	22,6	19,2	18,7	19,6	19,2
Tan δ de varredura de temp. 0°C	0,266	0,243	0,243	0,225	0,221	0,217
Tan δ de varredura de temp. 50°C	0,188	0,216	0,218	0,218	0,232	0,231
RDA 0,25-14% $\Delta G'$ (MPa)	0,969	1,513	1,467	1,917	1,706	1,814
Tan δ de Varredura de tensão RDA (5% tensão) a 50°C	0,1230	0,1377	0,1454	0,1619	0,1802	0,1738
Tan δ de Dynastat a 50°C	0,1217	0,1378	0,1426	0,1521	0,1663	0,1698

Tabela 3 (cont.): Dados de testes dos exemplos 13 a 17

	13	14	15	16	17
M_n (kg/mol)	113	110	111	125	122
M_w/M_n	1,13	1,05	1,05	1,05	1,05
% acoplamento	21,5	2,4	2,6	0,0	1,7
T_g (°C)	-37,1	-36,3	-35,3	-36,9	-34,5
Índice de dispersão	95,9	97,4	97,2	93,0	97,6
Borracha de ligação (%)	28,9	22,4	20,3	22,7	17,0
MDR t_{50} (min) a 171°C	2,48	2,48	2,42	2,44	2,82
MH-ML (kg-cm) a 171°C	17,6	18,4	18,1	19,1	18,5
ML ₁₊₄ a 130°C	35,7	28,1	27,8	34,2	30,0
Módulo de 300% a 23°C (MPa)	11,3	12,0	11,2	13,2	11,2
Resistência elástica a 23°C (MPa)	18,8	19,9	18,8	19,0	17,2
Tan δ de varredura de temp. 0°C	0,209	0,217	0,209	0,222	0,216
Tan δ de varredura de temp. 50°C	0,231	0,241	0,247	0,242	0,239
RDA 0,25-14% $\Delta G'$ (MPa)	2,320	2,284	2,712	2,191	3,680
Tan δ de Varredura de tensão RDA (5% tensão) a 50°C	0,1943	0,1895	0,2117	0,1719	0,2354
Tan δ de Dynastat a 50°C	0,1873	0,1679	0,1894	0,1679	0,2210

5 Pelos dados da Tabela 3 pode ser visto que os interpolímeros de estireno/butadieno possuindo funcionalização terminal $-NH-NR^1R^2$ podem prover excelentes combinações de propriedades físicas tais como tan δ de varredura de tensão a 50 °C (um indicador de histerese reduzida), borracha de ligação, módulo, resistência
 10 elástica, $\Delta G'$, etc., em formulações apenas com negro de fumo. Comparados a um interpolímero de controle, tais interpolímeros funcionalizados podem apresentar reduções significativas em tan δ , até ~ 50 °C, por exemplo para cada uma dos Exemplos 3-5.

15 Usando-se a formulação da Tabela 2b acima, foram preparados compostos elastoméricos vulcanizáveis a partir das amostras 1, 5, 11-12, e 14-15. os resultados dos testes físicos sobre tais compostos estão na Tabela 4 a seguir.

Tabela 4: Dados de testes, formulação de carga mista

	1	5	11	12	14	15
M_n (kg/mol)	131	126	106	109	110	111
M_w/M_n	1,06	1,05	1,04	1,06	1,05	1,05
% acoplamento	0	2,5	0,0	2,8	2,4	2,6
T_g (°C)	-35,9	-35,9	-35,6	-35,5	-36,3	-35,3
Índice de dispersão	79,3	77,4	76,5	81,6	77,4	81,4
Borracha de ligação (%)	15,1	39,1	33,0	25,9	35,6	32,5
MDR t_{50} (min) a 171°C	4,44	3,44	4,28	4,08	4,12	4,26
MH-ML (kg-cm) a 171°C	24,02	20,04	22,87	23,67	22,82	22,45
ML ₁₊₄ a 130°C	32,5	53,6	37,3	33,1	44,8	45,4
Módulo de 300% a 23°C (MPa)	12,6	18,3	14,4	13,6	15,6	14,5
Resistência elástica a 23°C (MPa)	14,3	17,8	13,8	14,7	17,1	14,9
Tan δ de varredura de temp. 0°C	0,209	0,245	0,217	0,208	0,223	0,221
Tan δ de varredura de temp. 50°C	0,231	0,184	0,221	0,226	0,215	0,213
RDA 0,25-14% $\Delta G'$ (MPa)	7,641	0,832	4,543	6,431	3,790	3,205
Tan δ de Varredura de tensão RDA (5% tensão) a 50°C	0,2231	0,1185	0,1903	0,2125	0,1726	0,1686
Tan δ de Dynastat a 50°C	0,1978	0,1170	0,1706	0,1826	0,1566	0,1472

Pelos dados da Tabela 4, pode ser visto que os polímeros funcionais de hidrazina apresentam uma excelente combinação de propriedades físicas, tais como tan δ de varredura de tensão a 50 °C (um indicador de histerese reduzida), borracha de ligação, módulo, resistência elástica, $\Delta G'$, etc., em uma formulação de carga mista.

REIVINDICAÇÕES

1. Polímero funcionalizado caracterizado pelo fato de que compreende uma cadeia polimérica compreendendo mero de polieno e um grupamento localizado apenas em uma
5 extremidade da cadeia polimérica, o grupamento sendo definido pela fórmula $\text{-NH-NR}^1\text{R}^2$, em que R^1 e R^2 , juntos com o átomo de N ao qual estão ligados, formam um grupo cicloalquileno, cicloalquenileno, ou arileno, substituídos ou não-substituídos.
- 10 2. Polímero funcionalizado, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o grupamento é um radical de hidrazona.
3. Polímero funcionalizado, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o radical
15 de hidrazona compreende funcionalidades de cicloalcano e de grupo heterocíclico amino-substituído.
4. Polímero funcionalizado, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que R^1 e R^2 ,
juntos com o átomo de N ao qual estão ligados, formam um
20 grupo piperidinila, pirrolinila ou homopiperidinila.
5. Polímero funcionalizado, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a cadeia polimérica consiste essencialmente em mero de polieno.
6. Polímero funcionalizado, de acordo com a
25 reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a cadeia polimérica compreende também grupos aromáticos pendentos.
7. Composto de borracha caracterizado por compreender pelo menos um tipo de carga particulada e o polímero funcionalizado conforme definido em qualquer uma
30 das reivindicações 1 a 6.
8. Composição caracterizada por compreender (a) um líquido orgânico selecionado dentre alcanos cíclicos e acíclicos $\text{C}_5\text{-C}_{12}$, derivados alquilados de alcanos cíclicos e acíclicos $\text{C}_5\text{-C}_{12}$, compostos aromáticos e misturas do mesmo e

(b) o polímero conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 6.

9. Composição, de acordo com a reivindicação 8, caracterizada por compreender também pelo menos um tipo de
5 composto de organolítio.

10. Composição, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada por compreender também um composto coordenador.