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

(11) PI 0720580-5 B1

(22) Data do Depósito: 17/12/2007

(45) Data de Concessão: 17/07/2018

(54) Título: PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE POLÍMERO HÍBRIDO

(51) Int.Cl.: C08C 19/44; C08K 3/00; C08K 3/02; C08K 3/36; C08K 5/54; C08F 8/42; C08F 8/12; C08G 77/00; C08G 83/00; C08L 15/00; C08L 19/00; C08L 83/00

(30) Prioridade Unionista: 17/12/2006 US 60/870,401

(73) Titular(es): BRIDGESTONE CORPORATION

(72) Inventor(es): JASON T. POULTON; HAO WANG; YUAN-YONG YAN

PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE POLÍMERO HÍBRIDO

HISTÓRICO

Artigos de borracha, tais como, bandas de rodagem de pneu frequentemente são fabricadas de composições elastoméricas que contêm um ou mais materiais de reforço, tais como, por exemplo, negro de fumo particulado e sílica, vide, por exemplo, The Vanderbilt Rubber Handbook, 13ª edição (1990), páginas 603-04.

As boas tração e resistência à abrasão são considerações primárias para as bandas de rodagem de pneu; contudo, a eficiência do combustível de veículo a motor se refere à questão da minimização em sua resistência à laminação, que se correlaciona à redução na histerese e formação de aquecimento durante a operação do pneu. Estas considerações são, em sua maior parte, competitivas e um pouco contraditórias; as bandas de rodagem fabricadas de composições projetadas para prover boa tração nas pistas geralmente exibem resistência à laminação aumentada e vice versa.

Carga(s), polímero(s) e aditivos são tipicamente escolhidos de modo a proporcionar uma harmonização ou equilíbrio aceitável destas propriedades. Garantir que a(s) carga(s) de reforço esteja(m) bem dispersa(s) ao longo do(s) material(is) elastomérico(s) tanto aumenta a capacidade de processamento quanto atua para aperfeiçoar as propriedades físicas. A dispersão das cargas pode ser aperfeiçoada pelo aumento de sua interação com o(s) elastômero(s). Exemplos de esforços deste tipo incluem mistura em alta temperatura na presença de promotores seletivamente reativos, oxidação da superfície de materiais compósitos, enxerto de superfície e modificação química do polímero, tipicamente em uma extremidade deste.

Na última década, algum esforço no aumento da interação entre cargas e polímeros foi direcionado à geração *in situ* (isto é, em uma composição de borracha) de partículas de carga. O objetivo foi de se obter uma dispersão homogênea das partículas de carga na composição de borracha. Vários dos esforços a esse respeito envolveram a conversão sol-gel de ortossilicato de tetraetila (TEOS, também conhecido como tetraetoxissilano); vide, por exemplo, Patentes US de números 6.172.138 e 6.359.034, bem como as publicações citadas nestes documentos.

Também foi estudado, na última década, o uso de estruturas inorgânicas pré-formadas, bem definidas, tais como polissilsesquioxanos, como bases às quais vários grupos funcionais e reativos podem ser anexados e opcionalmente empregados para reações adicionais. Quando as frações sendo anexadas incluem grupos orgânicos, os materiais resultantes podem ser referidos como híbridos inorgânicos/orgânicos.

Vários materiais elastoméricos frequentemente são empregados na preparação de vulcanizados, tais como, por exemplo, componentes pneumáticos. Além da borracha natural, alguns dos mais comumente empregados incluem polibutadieno com alto teor em cis, frequentemente fabricados por processos empregando catalisadores, e interpolímeros de estireno/butadieno substancialmente aleatórios, frequentemente fabricados por processos empregando iniciadores aniônicos. As funcionalidades que podem ser incorporadas ao polibutadieno com alto teor em cis frequentemente não podem ser incorporadas aos interpolímeros de estireno/butadieno anionicamente iniciados e vice versa.

SUMÁRIO

A presente invenção envolve processos de preparação de uma macromolécula que inclui uma cadeia polimérica e uma funcionalidade poliatômica diretamente ligada à mesma. A funcionalidade poliatômica inclui múltiplos átomos M (onde M é Si, Ti, Zr, Sn, Al ou Fe) e está diretamente ligada à cadeia polimérica através de pelo menos um grupamento -Si-O-M-. Em determinadas modalidades, a funcionalidade poliatômica pode ter um diâmetro médio de não mais de cerca de 100 nm e/ou pode ser sintetizada *in situ* através de um processo sol-gel. Nestas e outras modalidades, a funcionalidade poliatômica pode estar localizada em um término do polímero.

O processo envolve a provisão de um polímero que inclui uma funcionalidade na qual um ou mais grupos alcóxi são ligados a um átomo de silício; hidrólise de um ou mais dos grupos alcóxi na presença de um ou mais compostos que incluem um átomo M (onde M é conforme definido acima); e sintetização *in situ* de uma funcionalidade poliatômica que é ligada ao polímero através de pelo menos um grupamento -Si-O-M-. O processo pode ser realizado em um solvente orgânico.

A macromolécula (isto é, o polímero completamente funcionalizado) pode interagir com carga particulada, tal como, por exemplo, negro de fumo e especificamente sílica. Composições, incluindo vulcanizados, que incluem cargas particuladas e tais polímeros, também são providas, como são métodos de fornecimento e uso de tais composições.

A cadeia polimérica pode incluir grupos pendentes aromáticos ligados diretamente, podendo ser substancialmente linear e/ou podendo incluir insaturação dentro e/ou pendente da cadeia polimérica. Esta insaturação pode resultar da incorporação de unidades de meros de

polieno e preferivelmente é substancialmente aleatória ao longo do comprimento da cadeia polimérica.

O polímero que inclui uma funcionalidade na qual um ou mais grupos alcóxi são ligados a um átomo de silício (também referido como polímero contendo alcoxissilano) pode ter a fórmula geral:

$$\{p\}_{4-c}-J-SiR_a(OR^1)_b \qquad (I)$$

onde J é um grupamento definido por pelo menos uma das estruturas gerais que se seguem:

$$[SiR_2O]_d \qquad (I\text{-}a) \text{ ou}$$

$$\{[SiR_e(OR^1)_{2-e}]-[(CH_2)_mQ'(CH_2)_n]\}, \qquad (I\text{-}b)$$

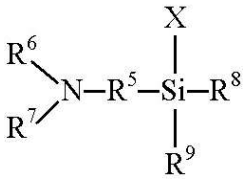
(Variáveis usadas nas fórmulas precedentes são definidas a seguir, após as fórmulas II-VI).

A funcionalidade poliatômica acima pode conter múltiplas ligações Si-O e a funcionalidade poliatômica pode estar localizada em um término do polímero. A macromolécula descrita acima na qual M é Si pode ser provida por reação de um polímero de acordo com a fórmula (I) com um ou mais silanos funcionais possuindo qualquer uma das fórmulas que se seguem:

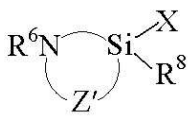
$$\{H_vQ-(CH_2)_m\}_y-SiR^3_z(OR^2)_{4-y-z}, \qquad (II)$$

$$R^3_w(R^2O)_{3-w}Si-[(CH_2)_m-Q''-(CH_2)_n]-Si(OR^2)_{3-x}R^3_x, \qquad (III)$$

$$(OR^2)_2SiZ, \qquad (IV)$$



(V) e



(VI)

Nas fórmulas precedentes I a VI,

cada R é independentemente um átomo de hidrogênio ou um grupo alquila C_1-C_{20}, preferivelmente C_1-C_6;

{*p*} representa um polímero;

a é um número inteiro de 0 a 2 inclusive, b é um número inteiro de 1 a 3 inclusive, e c = a + b contanto que c ≤ 3;

d é um número inteiro de 0 a cerca de 42 inclusive, preferivelmente de 0 a 20 inclusive, mais preferivelmente de 0 a 6 inclusive;

e é um número inteiro de 0 a 2 inclusive;

cada m e n é independentemente um número inteiro de 0 a cerca de 200 inclusive, preferivelmente de 0 a 50 inclusive, e em alguns casos de 0 a 6 inclusive;

w, x, y e z são independentemente números inteiros de 0 a 3 contanto que (y + z) ≤ 3;

cada Q é independentemente um heteroátomo multivalente, tal como, por exemplo, O, S, N, P, e semelhantes; e

v é um número inteiro de 1 a 3 inclusive conforme apropriado em vista da identidade específica de Q, por exemplo, v = 1 onde Q for O ou S, 2 ≤ v ≤ 3 onde Q for P ou N (por exemplo, $-NH_2$ ou NH_3^+), etc.;

Q' é um heteroátomo multivalente (por exemplo, O, S, etc.) ou grupo bivalente contendo heteroátomo que não contém um hidrogênio ativo (por exemplo, NR', PR', etc., onde R' é um grupo alquila C_1-C_{20}, preferivelmente C_1-C_6);

Q" é Q’ e outros grupos bivalentes contendo heteroátomo (por exemplo, NH, PH, NH_2^+, PH_2^+, NR_2^+, PR_2^+, etc.), incluindo grupos contendo carbonila (por exemplo, C(O), C(O)O, NHC(O)O, NHC(O)NH, etc.);

Z é um grupo $-Q"R^4-$ onde Q" é conforme definido acima e R^4 é um grupo alquila, alquenila, cicloalquila, cicloalquenila, arila, alila, aralquila, alcarila ou alquinila substituído ou não substituído, contanto que cada um de Q" e R^4 seja diretamente ligado ao átomo de Si, isto

é, em conjunto com o átomo de Si eles formam uma estrutura cíclica;

Z' é um grupo alquileno C_2-C_{10} substituído ou não substituído, preferivelmente C_2-C_5 que, em conjunto com os átomos de N e Si aos quais cada átomo do terminal C do grupo está ligado, formam uma estrutura de anel;

X é um átomo de halogênio, preferivelmente um átomo de Cl;

cada R^1, R^2 e R^3 é independentemente um R^4 ou um átomo de hidrogênio;

R^5 é um grupo orgânico bivalente, preferivelmente um grupo alquileno C_1-C_{10} substituído ou não substituído;

cada um de R^6 e R^7 é independentemente um grupo orgânico monovalente não Zerewitinoff ou um grupo de proteção hidrolizável, isto é, um grupo que é relativamente estável em condições essencialmente anidras porém que, quando exposto a umidade, hidrolisa prontamente (por exemplo, um grupo trimetilsilila); e

cada um de R^8 e R^9 é independentemente X ou um grupo orgânico monovalente tal como, por exemplo, um grupo alquila ou alcóxi C_1-C_{10}.

O polímero contendo grupo alcoxissilano da fórmula (I) pode ser provido por reação de um polímero carbaniônico com um silano funcional de qualquer uma das fórmulas gerais:

$$R_fSi(OR^4)_{4-f}, \qquad \text{(VII)}$$

$$(OR^4)_2SiZ', \qquad \text{(VIII) e}$$

$$R_f(R^4O)_{3-f}Si-[(CH_2)_m-Q'-(CH_2)_n]-Si(OR^4)_{3-g}R_g \qquad \text{(IX)}$$

onde R, R^4, Q', m e n são conforme definidos acima, f e g são independentemente números inteiros de 0 a 2 inclusive, e Z' é um grupo **-Q'R^4-** onde cada um de Q' e R^4 está diretamente ligado ao átomo de Si, isto é, em conjunto com o átomo de Si formam uma estrutura cíclica. Silanos funcionais definidos pelas fórmulas (VII) e (VIII) resultam

em um polímero onde J é definido pela fórmula (I-a) enquanto silanos funcionais definidos pela fórmula (IX) resultam em um polímero onde J é definido pela fórmula (I-b).

Outros aspectos da invenção ficarão claros aos versados na técnica comum a partir da descrição das modalidades ilustrativas que se seguem. De modo a ajudar no entendimento da descrição das várias modalidades, determinadas definições são fornecidas imediatamente a seguir. Estas se destinam a aplicação através de todo este documento, a menos que o texto próximo indique explicitamente intenção contrária:

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

"mero" ou "unidade de mero" significa aquela porção de um polímero derivada de uma molécula reagente simples (por exemplo, mero de etileno apresenta a fórmula geral $-CH_2CH_2-$);

"copolímero" significa um polímero que inclui unidades de meros derivadas de dois reagentes, tipicamente monômeros, e inclui copolímeros aleatórios, em bloco, segmentados, de enxerto, etc.;

"interpolímero" significa um polímero que inclui unidades de meros derivadas de pelo menos dois reagentes, tipicamente monômeros, e inclui copolímeros, terpolímeros, tetrapolímeros e semelhantes;

"macromolécula" significa uma substância química que inclui dentro de sua estrutura uma ou mais cadeias poliméricas e pelo menos um grupamento poliatômico que inclui um ou mais átomos M ligados a heteroátomos ou grupos contendo heteroátomo em uma estrutura aleatória ou

organizada (por exemplo, gaiola, gaiola parcial, escada, etc.);

"carbaniônico" e "vivo" são usados intercambiavelmente;

"substituído" significa que se contém um heteroátomo ou funcionalidade (por exemplo, grupo hidrocarbila) que não interfere com a finalidade pretendida do grupo em questão;

"diretamente ligado" significa anexado covalentemente sem intervenção ou interposição de átomos ou grupos;

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

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

"término" significa uma extremidade da cadeia polimérica; e

"grupamento terminal" significa um grupo ou funcionalidade localizada em um término.

Através de todo este documento, todos os valores fornecidos na forma de porcentagens são porcentagens em peso, a menos que o texto próximo indique explicitamente uma intenção contrária. As porções relevantes de qualquer patente especificamente referida e/ou pedido de patente publicado são incorporados neste documento como referência.

DESCRIÇÃO DETALHADA DAS MODALIDADES ILUSTRATIVAS

Conforme descrito no Sumário acima, a macromolécula produto do processo envolve um polímero ligado diretamente a uma funcionalidade poliatômica através

de pelo menos um grupamento -Si-O-M-; o grupamento de ligação podendo incluir ligações múltiplas M-O, por exemplo, Si-O. A funcionalidade poliatômica pode estar localizada em um término do polímero.

A macromolécula pode ser provida por hidrólise, na presença de um ou mais compostos que incluem um átomo M (onde M é Si, Ti, Zr, Sn, Al ou Fe), um ou mais dos grupos alcóxi de um polímero funcionalizado e sintetização *in situ* de uma funcionalidade poliatômica que é ligada ao polímero através de pelo menos um grupamento -Si-O-M-. Um ou mais compostos reativos podem incluir pelo menos um silano funcional definido por qualquer uma das fórmulas (II) a (VI).

O polímero pode ser elastomérico e pode incluir unidades de meros que podem incluir insaturação, tais como aquelas derivadas de polienos, especificamente dienos e trienos (por exemplo, mirceno). Polienos ilustrativos incluem dienos C_4-C_{12}, especificamente dienos conjugados, tais como, porém não limitado a 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno e 1,3-hexadieno.

Grupos aromáticos pendentes ligados diretamente podem ser providos através da incorporação de unidades de meros derivadas de aromáticos vinila, especificamente aromáticos vinila C_8-C_{20}, tais como, por exemplo, estireno, α-metil estireno, *p*-metil estireno, os vinil toluenos e os vinil naftalenos. Quando usadas em conjunto com um ou mais polienos, as unidades de meros com aromaticidade pendente podem constituir ~1 a ~50%, de ~10 a ~45%, ou de ~20 a ~35% de uma cadeia polimérica. A microestrutura de tais interpolímeros pode ser aleatória, o que significa que as unidades de meros derivadas de cada tipo de monômero constituinte de modo geral não formam blocos e ao invés disto são incorporadas de um modo não repetitivo,

essencialmente simultâneo. A microestrutura aleatória pode prover benefício específico em algumas aplicações de uso final, tais como, por exemplo, composições de borracha usadas na preparação de bandas de rodagem de pneus.

Elastômeros exemplares incluem interpolímeros de um ou mais polienos e estireno, tal como, poli(estireno-*co*-butadieno), também conhecido como SBR.

Os polienos podem se incorporar às cadeias poliméricas em mais de uma forma. Especialmente para composições de borracha destinadas às aplicações em banda de rodagem de pneu, o controle desta maneira de incorporação do polieno pode ser desejável. Uma cadeia polimérica com uma 1,2-microestrutura total, fornecida como uma porcentagem numérica com base no teor total de etileno, de ~10 a ~80%, opcionalmente de ~25 a ~65%, pode ser desejável para determinadas aplicações de uso final. Um polímero que possui uma 1,2-microestrutura total não superior a ~50%, preferivelmente não superior a ~45%, mais preferivelmente não superior a ~40%, mesmo mais preferivelmente não superior a ~35%, e mais preferivelmente não superior a ~30%, com base no teor total de polieno, é considerado como sendo substancialmente linear.

O peso molecular médio numérico (M_n) do polímero tipicamente é tal que, uma amostrada saturada exibe uma viscosidade Mooney de goma (ML_4/100 °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. De modo geral, o peso molecular médio numérico dos polímeros pode variar de cerca de 50.000 a cerca de 500.000 Daltons, embora em determinadas modalidades o peso molecular médio numérico possa variar de cerca de 75.000 a cerca de 250.000 Daltons ou mesmo de cerca de 90.000 a cerca de 150.000 Daltons.

Estes tipos de polímeros podem ser obtidos por várias técnicas de polimerização. A polimerização da solução geralmente fornece um grau maior de controle com relação às propriedades, tais como, aleatoriedade, microestrutura, etc., embora outras técnicas, por exemplo, polimerização em emulsão, também possam ser utilizadas. As polimerizações de solução vêm sendo realizadas desde meados do século 20, de modo que seus aspectos gerais são conhecidos dos versados na técnica comum; não obstante, determinados aspectos sejam providos no presente documento para conveniência de referência.

Polimerizações de solução envolvem tipicamente um iniciador, em oposição, por exemplo, a um catalisador. Exemplos de iniciadores incluem compostos organolítio, especificamente compostos alquilítio. Exemplos de iniciadores organolítio incluem N-lítio-hexametilenoimina; n-butilítio; tributilestanho lítio; compostos dialquilamino lítio, tais como, dimetilamino lítio, dietilamino lítio, dipropilamino lítio, dibutilamino lítio e semelhantes; compostos dialquilamino alquilítio, tais como, dietilamino propilítio; e aqueles compostos trialquil estanil lítio envolvendo grupos alquila C_1-C_{12}, preferivelmente C_1-C_4.

Iniciadores multifuncionais, isto é, iniciadores capazes de formar polímeros com mais de uma extremidade viva podem também ser usados. Exemplos de iniciadores multifuncionais incluem, porém não estão limitados a 1,4-dilítio butano, 1,10-dilítio decano, 1,20-dilítio eicosano, 1,4-dilítio benzeno, 1,4-dilítio naftaleno, 1,10-dilítio antraceno, 1,2-dilítio-1,2-difeniletano, 1,3,5-trilítio pentano, 1,5,15-trilitio eicosano, 1,3,5-trilítio ciclohexano, 1,3,5,8-tetralítio decano, 1,5,10,20-tetralítio eicosano, 1,2,4,6-tetralítio ciclohexano e 4,4'-dilitio bifenila.

Além dos iniciadores organolítio, também podem ser usados os assim denominados iniciadores funcionalizados, que se tornaram incorporados à cadeia polimérica, assim provendo um grupo funcional na extremidade iniciada da cadeia. Exemplos de tais materiais incluem tioacetais arila litiados (vide, por exemplo, Patente US número 7.153.919) e os produtos de reação de compostos organolítio e, por exemplo, compostos orgânicos contendo N, tais como, aldiminas, cetiminas, aminas secundárias substituídas, etc. opcionalmente pré-reagidas com um composto, tal como, diisopropenil benzeno (vide, por exemplo, Patentes US números 5.153.159 e 5.567.815).

Solventes de polimerização aniônicos úteis incluem vários alcanos cíclicos e acíclicos C_5-C_{12}, bem como seus derivados alquilados, determinados compostos aromáticos líquidos e suas misturas. Os versados na técnica comum tem conhecimento de outras opções de solventes e combinações úteis.

Nas polimerizações em solução, a aleatorização e o teor vinílico (isto é, 1,2-microestrutura) podem ser aumentados por inclusão de um coordenador, geralmente um composto polar, nos ingredientes de polimerização. Até 90 ou mais equivalentes do coordenador podem ser usados por equivalente do iniciador, com a quantidade dependendo, por exemplo, da quantidade de teor de vinila desejada, do nível do monômero de 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 heterátomo possuindo um par de elétrons não ligados (por exemplo, O ou N). Exemplos incluem éteres de dialquila de mono e oligo-alquileno glicóis; éteres de coroa; aminas terciárias, tais como, tetrametileno etileno diamina; THF; oligômeros de THF;

alcanos oxolanila oligoméricos cíclicos (vide, por exemplo, Patente US número 4.429.091), tal como, 2,2'-di(tetrahidrofuril)propano, di-piperidil etano, hexametilfosforamida, *N,N'*-dimetilpiperazina, diazabiciclooctano, éter dietílico, tributilamina e semelhantes.

Embora os versados na técnica comum entendam as condições tipicamente empregadas na polimerização em solução, uma descrição representativa é provida para a conveniência do leitor. O que se segue tem como base um processo em batelada, embora estendendo esta descrição, por exemplo, para processos em semibatelada ou contínuo, que se encontra dentro da capacidade do versado na técnica comum.

Polimerizações em solução começam tipicamente por carga de uma combinação de monômero(s) e solvente a um recipiente de reação apropriado, seguido por adição de um coordenador (se utilizado) e iniciador, que são frequentemente adicionados como parte de uma solução ou combinação; alternativamente, monômero(s) e coordenador podem ser adicionados ao iniciador. O procedimento é realizado tipicamente sob condições anidras, anaeróbicas devido primeiramente à umidade e sensibilidade ao ar da maioria dos iniciadores e polímeros vivos fabricados com o mesmo. Os reagentes podem ser aquecidos até cerca de 150 °C e agitados. Após um grau desejado de conversão ter sido alcançado, a fonte de aquecimento (se utilizada) pode ser removida, e caso o recipiente de reação seja usado apenas para polimerizações, a mistura de reação pode ser removida para um recipiente de pós-polimerização para funcionalização e/ou saturação. Neste ponto, a mistura de reação geralmente é referida como um "cimento polimérico" em razão de sua concentração relativamente alta de polímero.

Embora ainda na forma carbaniônica, o polímero pode ser reagido prontamente com um ou mais silanos, tais como aqueles definidos acima nas fórmulas (VII)-(IX), de modo a prover um polímero alcoxissilano funcional que não precisa ser isolado ou separado antes de sofrer reação adicional, embora tais etapas não sejam excluídas; em determinadas modalidades, este polímero funcional pode ser conforme definido acima na fórmula (I). Exemplos de silanos que podem ser usados para prover tais polímeros funcionais incluem, porém não estão limitados ao ortossilicato de tetraetila (TEOS, também conhecido como tetraetoxissilano), metiltrietoxissilano, 1,2-bis(trietoxissilil)-etano, bis(metildimetoxissililpropil)-N-metilamina, 2,2-dimetóxi-1-tia-2-silaciclopentano e semelhantes. Esta reação pode ser completada em alguns minutos até cerca de uma hora em temperaturas moderadas (por exemplo, ~25° a ~50 °C). O silano pode ser diluído em um solvente, frequentemente do mesmo tipo que aquele usado na realização da polimerização. Esta reação resulta em um polímero alcoxissilano funcional que não precisa ser isolado ou separado antes de sofrer reação adicional, embora tais etapas não sejam excluídas.

Um ou mais dos grupos alcóxi do polímero funcional podem ser hidrolisados. Esta hidrólise é catalisada por ácidos fortes, bases e nucleófilos na presença de água; vide, por exemplo, R.J.P. Corriu et al., "Recent development of molecular chemistry for Sol-Gel process," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1996, 35, pp. 1420-36.

Quando a hidrólise é realizada na ausência de um composto que inclui um átomo de M, o resultado é uma mistura de polímeros terminais funcionais e polímeros de 2 e 3 ramificações acoplados ao siloxano. As quantidades relativas de cada um podem, na mesma extensão, ser

controladas pela escolha do catalisador e pela variação da quantidade (equivalentes) de silano adicionados em relação à quantidade de polímero carbaniônico presente, com quantidades menores de reagente silano e catálise básica ambas geralmente resultando em mais dos polímeros acoplados de 2 e 3 ramificações.

A hidrólise anterior pode ser realizada na presença de um ou mais compostos que incluem um átomo M. Isto pode resultar em uma reação de condensação que pode ser facilitada pela presença de um acelerador de condensação, tal como uma combinação de água (que pode ser adicionada como parte de uma solução com um solvente orgânico, tal como, um álcool compatível com água ou pode ser adicionada ou dispersa diretamente por qualquer das várias modificações do sistema) com um composto contendo átomo de metal, tal como, por exemplo, sal de estanho do ácido carboxílico ou um alcóxido de titânio. Para maiores informações com relação a tais aceleradores incluindo, especificamente, exemplos de componentes dos mesmos contendo átomo de metal, o leitor interessado deve se referir ao Pedido de Patente Publicado US número 2005/0159554 A1.

Exemplos de compostos contendo átomo M potencialmente úteis que podem ser condensados durante a hidrólise incluem, porém não estão limitados a vários alcóxidos, dicetonatos, acetatos, acrilatos e haletos, tais como:

Compostos contendo Fe: alcóxidos, tais como, por exemplo, etóxido de ferro (III); alcóxidos, tais como, por exemplo, metacrilato de ferro (III); e dicetonatos, tais como, 2,4-pentanodionato de ferro (III);

Compostos contendo Al: alumatrano, alcóxidos, tais como, por exemplo, t-butóxido de alumínio,

isopropóxido de alumínio e fenóxido de alumínio; e alcóxidos, tais como, por exemplo, metacrilato de alumínio;

Compostos contendo Sn: tetra-t-butoxiestanho, tetraacetoxiestanho, bis(2-etil-hexanoato)estanho, (triiso propoxititanóxi)tri-n-butilestanho;

Compostos contendo Zr: alcóxidos, tais como, por exemplo, etóxido de zircônio, n-propóxido de zircônio e isopropóxido de zircônio; e dicetonatos, tais como, por exemplo, 2-etilhexanoato de zircônio, 2,4-pentanodionato de zircônio;

Compostos contendo Ti: alcóxidos, tais como, por exemplo, n-butóxido de titânio (V) (TINBO), *t*-butóxido de titânio, isopropóxido de titânio, etóxido de titânio e di-n-butóxido bis(2-etilhexanoato) de titânio; e

Compostos contendo Si: qualquer de uma variedade de silanos funcionais incluindo aqueles definidos nas fórmulas (II) a (VI), exemplos específicos dos quais incluem, porém não estão limitados aos silanos (met)acrilato funcionais, tais como, (3-acriloxipropil)trimetoxissilano e metacriloxipropil trietoxissilano; silanos aminofuncionais, tais como, 3-aminopropil trietoxissilano (APEOS), 3-aminopropil trimetoxissilano (APMOS), 3-aminopropil metildietoxissilano, (3(2-amino-etilamino)propil)-trimetoxissilano, 3(2(2-aminoetilamino)etil-amino)propil trimetoxissilano, cloreto de *N*-trimetoxissililpropil-*N,N,N*-trimetilamônio, N-[3-(trimetoxissilil)-propil]-etilenodiamina (AEAPMOS), trimetóxi[3-(metilamino)propil]silano (MAPMOS), N-trimetilssilil-aza-2-cloro-2-metilssilaciclopentano e seu análogo de anel aberto, *N,N*-bis-trimetilssililamino propilmetildietoxi silano, e semelhantes; hidroxil-silanos funcionais, tais como, bis(2-hidroxietil)-3-aminopropil trietoxissilano e *N*-

(3-trietoxissililpropil)-gluconamida; enxofre-silanos funcionais, tais como, 3-mercaptopropil-trietoxissilano, 2,2-dimetóxi-1-tia-2-silaciclopentano, bis(3-(trietoxi silil)propil)tetrassulfeto (TESPT), bis(m-(2-trietoxissilil etil)tolil)-polissulfeto e bis(3-(trietoxissilil)-propil)tiouréia; fosfina- e fosfato-silanos funcionais, tais como, 2-(difenilfosfino)etiltrietoxissilano e dietilfosfato-etiltrietoxissilano; $SiCl_4$ (que pode ser hidrolisado para prover a funcionalidade -Si-O-Si- desejada); e silanos poliméricos, tais como, 1,3-[bis(3-trietoxissililpropil)-polietilenóxi]-2-metilenopropano ($C_{50}H_{104}O_{20}Si_2$) e poli(etilenoimina) modificada com trimetoxissililpropila ($1.500 \leq M_w \leq 1.800$). Em determinadas modalidades, um silano funcional da fórmula (II) onde y é 1, z é 0, R^2 é um grupo alquila e m é um número inteiro de 1 a 6 inclusive pode ser preferido. Nestas e outras modalidades, Q pode ser N, ou Q pode ser P ou S.

Em determinadas modalidades, uma mistura de compostos contendo átomo M pode prover macromoléculas preferidas. Por exemplo, pode-se usar um excesso (vide abaixo para informações adicionais sobre quantidades típicas) de um tipo de composto contendo átomo de M (por exemplo, um material relativamente barato, tal como, TEOS e/ou TINBO) e uma quantidade menor (embora tipicamente ainda superior em relação ao número de cadeias poliméricas carbaniônicas) do outro composto contendo átomo M que também contém funcionalidade adicional (tal como descrito imediatamente abaixo). Isto pode resultar em uma macromolécula que inclui uma funcionalidade poliatômica relativamente grande possuindo múltiplos átomos M, bem como um ou mais outros tipos de funcionalidades.

O resultado pode ser qualquer um ou mais das inúmeras variantes do polímero funcional, em que a funcionalidade poliatômica envolve múltiplas ligações M-A (onde A é um heteroátomo, tal como, O, S, N, P, etc. ou uma funcionalidade contendo tal heteroátomo) e, pelo menos em determinadas circunstâncias, funcionalidade adicional, por exemplo, de Q, Q', Q", R^1-R^4, R^5-R^9, etc. (Pelo menos a alguma extensão, a identidade das frações Q, Q' ou Q" pode ser escolhida ou variada com base no tipo de carga adicional, caso haja, empregada no composto ou sistema onde a macromolécula deve ser usada. Por exemplo, em uma composição de vulcanizado que inclui sílica como uma carga particulada adicional, pode-se desejar selecionar Q, Q' ou Q" de modo a prover interação além daquela que pode ser obtida das frações M-A da funcionalidade poliatômica, por exemplo, um grupo amina, amônio, mercapto, fosfino, fosfato, etc.; alternativamente, em uma composição de vulcanizado que inclui ambos sílica e negro de fumo como cargas adicionais, Q, Q' ou Q" podem ser escolhidos de modo a prover interatividade com negro de fumo (por exemplo, uma amina) enquanto permitindo que múltiplas frações M-A melhorem a interação entre o polímero e cargas inorgânicas, tais como, por exemplo, sílica).

O tamanho de uma funcionalidade poliatômica pode depender amplamente da quantidade de composto(s) contendo M utilizado(s) em relação ao polímero carbaniônico. A quantidade de composto(s) contendo átomo de M pode variar amplamente, embora geralmente variando de 3 a ~500 equivalentes, frequentemente até cerca de ~200 equivalentes e em determinadas modalidades até ~100 equivalentes do(s) composto(s) contendo átomo M para cada equivalente de polímero vivo. Quando pelo menos um excesso de 3 vezes do(s) composto(s) contendo M for usado, a funcionalidade

terminal resultante frequentemente poderá ter de ~3 a ~100 átomos M em uma disposição de gaiola, gaiola parcial, escada, aleatória, etc. Independente da estrutura específica, cada tipo de funcionalidade que inclui múltiplas ligações M-A é diretamente anexada à cadeia polimérica através de um grupamento -Si-O-M-, opcionalmente um grupamento $-Si-(O-M)_t$ onde t é 2 ou 3.

Quando M for Si (por exemplo, onde um silano funcional é empregado como o composto contendo M), o tamanho específico de uma funcionalidade poliatômica depende amplamente da quantidade de silano funcional utilizada em relação ao polímero carbaniônico, bem como do tipo e quantidade do silano funcional utilizado, com ~5 a ~100 equivalentes de silano funcional por equivalente de polímero carbaniônico comumente empregado. Quando um excesso moderado (por exemplo, ≤ 15 vezes) do composto silano funcional for empregado, a funcionalidade terminal resultante pode ser uma mistura de siloxanos cíclicos e acíclicos com múltiplas cadeias poliméricas anexadas ao mesmo. Contudo, quando um excesso maior do composto de silano funcional for empregado (por exemplo, -20 vezes), a funcionalidade terminal resultante frequentemente pode ser um polissilsesquioxano, tal como um silsesquioxano oligomérico poliédrico; este tipo de funcionalidade pode tomar qualquer uma das várias formas incluindo, gaiola, gaiola parcial, escada, aleatória, etc., que são familiares a um versado na técnica comum e exemplos dos quais podem ser encontrados em várias referências incluindo, por exemplo, Patente US número 6.972.312, quanto a possíveis estruturas POSS homolépticas e heterolépticas.

O solvente pode ser removido do cimento polimérico por técnicas convencionais, tais como, secagem em tambor, secagem em extrusor, secagem a vácuo ou

semelhantes, que podem ser combinadas com coagulação com água, álcool ou vapor, dessolventização térmica. Se a coagulação for realizada, a secagem em forno pode ser desejável.

O polímero resultante pode ser utilizado em um composto mestre de banda de rodagem ou pode ser combinado com qualquer borracha mestre de banda de rodagem empregada convencionalmente incluindo borracha natural e/ou borrachas sintéticas não funcionalizadas, tais como, por exemplo, um ou mais homo e interpolímeros que incluem apenas unidades de meros derivadas de polieno (por exemplo, poli(butadieno), poli(isopreno) e copolímeros incorporando butadieno, isopreno e semelhantes), SBR, borracha butílica, neopreno, borracha de etileno/propileno, borracha de etileno/ propileno/dieno, borracha de acrilonitrila/butadieno, borracha de silicone, fluorelastômeros, borracha etileno/acrílica, interpolímero de etileno/acetato de vinila, borrachas epiclorohidrina, borrachas de polietileno clorado, borrachas de polietileno clorossulfonado, borracha de nitrila hidrogenada, borracha de tetrafluoretileno/propileno e semelhantes. Quando polímeros funcionalizados forem combinados com borrachas convencionais, as quantidades podem variar de cerca de 5 a cerca de 99% da borracha total, com as borrachas convencionais constituindo o equilíbrio da borracha total. A quantidade mínima depende, significativamente, do grau de redução de histerese desejado.

Os compostos elastoméricos tipicamente são carregados a uma fração de volume, que é o volume total de carga(s) adicionada(s), dividido pelo volume total da matéria-prima elastomérica, frequentemente ~25%; quantidades típicas (combinadas) de cargas de reforço variam de cerca de 30 a cerca de 100 phr, com a extremidade

superior da faixa sendo definida amplamente por quão efetivamente o equipamento de processamento pode tratar as viscosidades aumentadas fornecidas quando tais cargas são empregadas.

Cargas úteis incluem várias formas de negro de fumo incluindo, porém não limitado a negro de fumo de fornalha, negro de fumo de canal e negro de fumo de lamparina. Mais especificamente, exemplos de negros de fumo incluem os negros de fumo de fornalha de abrasão superior, negros de fumo de fornalha de abrasão alta, negros de fumo de fornalha de abrasão de extrusão rápida, negros de fumo de fornalha finos, negros de fumo de fornalha de abrasão superior intermediários, negros de fumo de fornalha de semireforço, negros de fumo de canal de processamento médios, negros de fumo de canal de processamento rígidos, negros de fumo de canal de condução e negros de acetileno; misturas de dois ou mais destes podem ser usadas. Negros de fumo possuindo área de superfície (EMSA) de pelo menos 20 m^2/g, preferivelmente pelo menos 35 m^2/g são preferidos; valores de área de superfície podem ser determinados por ASTM D-1765 usando técnica de brometo de cetiltrimetil-amônio (CTAB). Os negros de fumo podem estar na forma peletizada ou uma massa floculante não peletizada, embora negro de fumo não peletizado possa ser preferido para uso em determinados 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.

Sílica amorfa (SiO_2) também pode ser utilizada como uma carga. As sílicas são de modo geral classificadas como sílicas hidratadas de processo úmido, porque elas são produzidas por uma reação química em água, a partir da qual elas são precipitadas como partículas esféricas,

ultrafinas. Estas partículas primárias se associam fortemente em agregados, que por sua vez se combinam menos fortemente em aglomerados. “Sílica altamente dispersável” é qualquer sílica possuindo uma capacidade muito substancial de desaglomerar e dispersar em uma matriz elastomérica, que pode ser observada por microscopia de seção fina.

A área de superfície fornece uma medida confiável do caráter de reforço das sílicas diferentes; o método de Brunauer, Emmet e Teller ("BET") (descrito em *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, página 309 e sequência) é um método reconhecido para determinar a área de superfície. As áreas de superfície BET das sílicas geralmente são inferiores a 450 m^2/g, geralmente de ~32 a ~400 m^2/g ou de ~100 a ~250 m^2/g ou de ~150 a ~220 m^2/g.

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

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

A sílica pode ser empregada na quantidade de cerca de 1 a cerca de 100 partes em peso (pbw) por 100 partes de polímero (phr), preferivelmente em uma quantidade de cerca de 5 a cerca de 80 phr. Quando empregada com negro de fumo, a quantidade de sílica pode diminuir para tão pouco quanto cerca de 1 phr; conforme a quantidade de sílica diminui, quantidades menores de adjuvantes de processamento, mais silano, se houver, podem ser empregadas.

Quando a sílica é empregada, um agente de acoplamento, tal como, um silano frequentemente é adicionado de modo a garantir uma boa mistura e interação com o(s) elastômero(s). De modo geral, a quantidade de silano que é adicionada varia entre cerca de 4 e 20%, com base no peso de carga de sílica presente no composto elastomérico.

Agentes de acoplamento podem ter a fórmula geral de G-T-E, na qual G representa um grupo funcional capaz de se ligar física e/ou quimicamente com um grupo na superfície da carga de sílica (por exemplo, grupos de silanol na superfície); T representa uma ligação do grupo hidrocarboneto; e E representa um grupo funcional capaz de se ligar a um elastômero (por exemplo, através de uma ligação contendo enxofre). Tais agentes de acoplamento incluem organossilanos, especificamente alcoxissilanos polissulfurizados (vide, por exemplo, Patentes US números 3.873.489, 3.978.103, 3.997.581, 4.002.594, 5.580.919, 5.583.245, 5.663.396, 5.684.171, 5.684.172, 5.696.197, etc.) ou poliorganossiloxanos portando funcionalidades E e G mencionadas acima. Um agente de acoplamento exemplar é bis[3-(trietoxissilil)propil]tetrassulfeto.

Além disso, um adjuvante de processamento pode ser usado para reduzir a quantidade de silano empregado. Vide, por exemplo, Patente US número 6.525.118 quanto à descrição de ésteres de ácido graxo de açúcares usados como adjuvantes de processamento. Cargas adicionais úteis como adjuvantes de processamento incluem, porém não estão limitadas às cargas minerais, tais como, argilas minerais, tais como, argila (silicato de alumínio aquoso), talco (silicato de magnésio aquoso) e mica, bem como cargas não minerais, tais como, uréia e Na_2SO_4. Micas preferidas contêm, principalmente, alumina, sílica e potassa, embora

outras variantes também sejam úteis. As cargas adicionais podem ser utilizadas em uma quantidade de até ~40 phr, tipicamente até ~20 phr.

Outros aditivos de borracha convencionais também podem ser adicionados. Estes incluem, por exemplo, óleos de processo, plastificantes, antidegradantes, tais como, antioxidantes e antiozonantes, agentes de cura e semelhantes.

Todos os ingredientes podem ser misturados com equipamento padrão, tal como, por exemplo, misturadores Banbury ou Brabender. Tipicamente, a mistura ocorre em dois ou mais estágios. Durante o primeiro estágio (também conhecido como estágio de masterbatch), a mistura começa tipicamente em temperaturas de ~120 °C a ~130 °C e aumenta até uma temperatura assim chamada de queda, tipicamente de ~165 °C ser alcançada.

Quando uma formulação inclui sílica, um estágio de remoagem separado é frequentemente empregado para adição separada do(s) componente(s) de silano. Este estágio frequentemente é realizado em temperaturas semelhantes, embora muitas vezes levemente inferiores àquelas empregadas no estágio de masterbatch, isto é, elevando de ~90 °C para uma temperatura de queda de ~150 °C.

Compostos de borracha reforçados convencionalmente são curados com cerca de 0,2 a cerca de 5 phr de um ou mais dos agentes de vulcanização conhecidos, tais como, por exemplo, sistemas de cura com base em enxofre ou peróxido. Para uma revelação geral dos agentes de vulcanização apropriados, o leitor interessado deve se dirigir a uma visão geral, tal como aquela fornecida em Kirk-Othmer, *Enciclopedia of Chem. Tech.*, 3ª edição, (Wiley Interscience, New York, 1982), vol. 20, páginas 365-468. Agentes de vulcanização, aceleradores, etc. são adicionados

a um estágio de mistura final. De modo a evitar a indesejável vulcanização antes do tempo e/ou de início prematuro, esta etapa da mistura frequentemente é realizada em temperaturas mais baixas, por exemplo, iniciando em ~60 a ~65 °C e não prosseguindo para mais de ~105 a ~110 °C.

Subsequentemente, a mistura composta é processada (por exemplo, moída) em folhas antes de ser conformada em qualquer dos vários componentes e então vulcanizada, o que tipicamente ocorre a ~5 a ~15 °C acima das temperaturas mais altas empregadas durante os estágios de mistura, mais geralmente cerca de 170 °C.

Os exemplos ilustrativos não limitantes que se seguem fornecem ao leitor condições e materiais detalhados que podem ser usados na prática da presente invenção. As porcentagens são em peso, a menos que uma intenção em contrário seja indicada.

EXEMPLOS

Nos exemplos, recipientes de vidro seco anteriormente vedados com forros de septo extraído e tampas roscadas perfuradas sob uma purga de N_2 positiva foram usados para todas as preparações. Butadieno (em hexano, 22,4% para os Exemplos 1-6, 19,2% para os Exemplos 7-12 e 21,9% para os Exemplos 13-18), estireno (33% em hexano), hexano, n-butillítio (1,60 M em hexano), solução de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano (solução 1,6 M em hexano, armazenada sobre CaH_2), e solução de hidroxitolueno butilado (BHT) em hexano foram usados.

Reagentes e materiais de partida comercialmente disponíveis incluíram o que se segue (com purezas conforme adquiridos fornecidas entre parênteses), todos os quais foram adquiridos da Sigma-Aldrich Co. (St. Louis, Missouri) e usados sem purificação adicional, a menos que de outra forma apontado em um exemplo específico: esferas de NaOH

(97% de pureza), trietilamina (99,5% de pureza), TEOS (99% de pureza), APEOS (99% de pureza), APMOS (97% de pureza), AEAPMOS (97% de pureza), trietoximetilsilano (99% de pureza) e MAPMOS (97% de pureza). TINBO (99% de pureza) foi adquirido na Acros Organics (Geel, Bélgica).

Os dados de teste nos Exemplos foram realizados nas composições carregadas fabricadas de acordo com a formulação mostrada nas Tabelas 1a (negro de fumo como único tipo de carga), 1b (negro de fumo e sílica) e 1c (sílica como único tipo de carga). Nestas tabelas, *N*-fenil-*N*'-(1,3-dimetilbutil)*p*-fenilenodiamina atua como um antioxidante, benzotiazil-2-ciclohexil-sulfenamida e *N,N'*-difenilguanidina atuam como aceleradores e *N*-(ciclohexiltio)ftalimida atua como um iniciador contra vulcanização prematura.

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

Masterbatch	Quantidade (phr)
Polímero	100
Negro de fumo (tipo N343)	55
Cera	1
N-fenil-*N*'-(1,3-dimetilbutil)*p*-fenilenodiamina	0,95
ZnO	2,5
Ácido esteárico	2
Óleo de processamento aromático	10
Final	
Enxofre	1,3
N-ciclohexiltiobenzotiazol-2-sulfenamida	1,7
N,N'-difenilguanidina	0,2
Total	174,65

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

Masterbatch	Quantidade (phr)
Polímero	100
Sílica	30
Negro de fumo (tipo N343)	35
N-fenil-*N*'-(1,3-dimetilbutil)*p*-fenilenodiamina	0,95
Ácido esteárico	1,5
Óleo de processamento aromático	10
Remoagem	
Dissulfeto de silano a 60% sobre veículo	4,57
Final	
ZnO	2,5
Enxofre	1,7
N-ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida	1,5
N-(ciclohexiltio)ftalimida	0,25
N,N'-difenilguanidina	0,5
Total	188,47

Tabela 1c: Formulação de composto, apenas sílica

Masterbatch	Quantidade (phr)
Polímero sintético	80
Borracha natural	20
Sílica	52,5
Cera	2
N-fenil-*N*'-(1,3-dimetilbutil)*p*-fenilenodiamina	1
Ácido esteárico	2
Óleo de processamento aromático	10
Remoagem	

Dissulfeto de silano a 60% sobre veículo	5
Sílica	2,5
Final	
ZnO	2,5
Enxofre	1,5
Dissulfeto de 2,2-dibenzotiazol	2
N-(t-butil)-2-benzotiazol sulfenamida	0,7
N,N'-difenilguanidina	1,4
Total	183,1

Os dados correspondendo a "tan δ a 50 °C Dynastat" foram adquiridos de testes conduzidos em um espectrômetro mecânico Dynastat™ (Dynastatics Instruments Corp.; Albany, NY) usando as seguintes condições: 1 Hz, 2 kg de massa estática 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 correspondendo ao "Índice de Dispersão" foram calculados usando a equação:

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

onde F é o número de picos/cm a grosso modo, H é a altura média do pico a grosso modo e A e B são constantes do Método B em ASTM-D 2663-89. Os dados de contorno F e H foram adquiridos por análise das amostras de corte (~3,5 x 2 x 0,2 cm) com um profilômetro Surfanalyzer™ (Mahr Federal Inc.; Providence, Rhode Islândia), empregando o procedimento descrito no Método C (do ASTM-D 2663-89).

Os dados correspondendo à “Borracha de ligação” foram determinados usando o procedimento descrito por J.J. Brennan et al., *Rubber Chem. and Tech.*, 40, 817 (1967).

Exemplos 1-6

A um reator purgado com N_2 equipado com um agitador foram adicionados 1,64 kg de hexano, 0,41 kg de solução de estireno e 2,43 kg de solução de butadieno. O

reator foi carregado com 3,64 mL de n-butillítio, seguido por 1,05 mL de solução de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril) propano. A camisa do reator foi aquecida a 50 °C e, após ~28 minutos, a temperatura de batelada alcançou ~65 °C.

Após um adicional de ~25 minutos, uma porção de cimento polimérico foi transferida do reator para um recipiente de vidro seco (amostra 1) e saturada com isopropanol.

Uma solução de 2,1 mL de TEOS em 30 mL de hexano foi adicionada ao restante do cimento polimérico, e esta mistura foi agitada a 50 °C por ~30 minutos. Cinco porções do cimento foram transferidas para recipientes de vidro seco. Uma destas (amostra 2) foi terminada com isopropanol sem sofrer reação adicional.

Cada uma das quatro amostras restantes foi reagida com trietoximetilsilano, com a quantidade empregada com cada amostra sendo fornecida como uma razão em relação à quantidade de iniciador n-BuLi utilizada:

amostra 3: 5:1

amostra 4: 10:1

amostras 5-6: 20:1

A cada uma destas, 1% (v/v) de solução aquosa de NaOH (1,5 N para amostras 3-5 e 2,5 N para amostra 6) foi adicionada e agitada por ~2 horas.

Cada uma das amostras foi coagulada em isopropanol contendo BHT e seca no tambor.

Usando a formulação da Tabela 1b acima, compostos elastoméricos vulcanizáveis contendo cargas de reforço foram preparados das amostras 1-6. Os resultados dos testes físicos nestes compostos são mostrados abaixo na Tabela 2.

Tabela 2: Dados de teste dos Exemplos 1-6

	1	2	3	4	5	6
M_n (kg/mol)	112	163	246	186	153	173
M_w/M_n	1,05	1,69	1,66	1,59	1,40	1,54
% de acoplamento	3,3	51,8	80,4	63,2	47,4	58,5
T_g (°C)	-39,0	-38,7	-38,8	-38,8	-38,8	-38,8
Índice de dispersão	73,3	74,8	74,3	72,0	71,7	80,7
Borracha de ligação (%)	21,1	65,5	66,2	68,4	69,3	68,8
171 °C MDR t_{50}(min)	6,87	6,46	5,29	5,81	5,96	5,44
171 °C MH-ML (kg-cm)	22,8	19,5	20,6	18,6	18,5	19,2
ML_{1+4} a 130 °C	61,9	105,0	116,5	108,8	108,3	110,6
Módulo 300% a 23 °C (MPa)	10,4	14,1	17,8	16,4	15,8	17,8
Resistência a tensão a 23 °C (MPa)	13,8	16,8	18,5	19,7	17,7	19,4
tan δ a temperatura de varredura de 0 °C	0,177	0,213	0,219	0,221	0,231	0,227
tan δ a temperatura de varredura de 50 °C	0,233	0,185	0,177	0,180	0,179	0,175
ΔG' (MPa) 0,25-14% - RDA	10,816	3,040	3,215	2,221	2,097	2,541
tan δ de varredura de deformação (5% de deformação) a 50 °C - RDA	0,2459	0,1686	0,1505	0,1508	0,1406	0,1423
tan δ a 50 °C - Dynastat	0,2210	0,1597	0,1506	0,1477	0,1430	0,1406

A partir dos dados da Tabela 2, pode ser visto que os interpolímeros de estireno/butadieno possuindo frações ligadas diretamente que incluem múltiplas ligações Si-O podem prover excelentes combinações de propriedades físicas, tais como, tan δ de varredura de deformação a 50 °C (um indicador de histerese reduzida), módulo, resistência à tração, ΔG', etc., nas formulações contendo sílica. Tais interpolímeros funcionalizados (Exemplos 3-6) podem exibir reduções significativas nos valores de tan δ (isto é, perda de histerese reduzida), a 50 °C, ~40-45% em comparação a um interpolímero de controle (Exemplo 1) e

mesmo ~10-15% em comparação com um polímero trialcoxissilano funcional (Exemplo 2); estas reduções na histerese são obtidas sem um aumento significativo na viscosidade Mooney do composto (ML_{1+4}). Adicionalmente, é previsto que estes mesmos vulcanizados exibam melhor desempenho de tração em umidade (tan δ a 0 °C) e efeito de Payne reduzido (ΔG').

Adicionalmente, comparando o Exemplo 3 (5:1 excesso de silano em relação ao iniciador) com os Exemplos 5-6 (20:1 excesso), pode ser visto que os polímeros funcionalizados obtidos com excesso maior de silano apresentaram valores de M_n, PDI (razão de M_w para M_n) e tan δ a 50°C diminuídos. Cada um destes pode se constituir em característica desejável em determinadas aplicações de uso final.

Exemplos 7-12

A um reator purgado com N_2 equipado com um agitador foram adicionados 1,24 kg de hexano, 0,41 kg de solução de estireno e 2,83 kg de solução de butadieno. O reator foi carregado com 3,20 mL de n-butillítio, seguido por 1,05 mL de solução de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano. A jaqueta do reator foi aquecida a 50 °C e após ~28 minutos, a temperatura da batelada alcançou ~70 °C.

Após um adicional de ~25 minutos, uma porção de cimento polimérico foi transferida do reator para um recipiente de vidro seco (amostra 7) e saturada com isopropanol.

Uma solução de 2,1 mL de TEOS em 30 mL de hexano foi adicionada ao restante do cimento polimérico e esta mistura foi agitada a 50 °C por ~30 minutos. Cinco porções do cimento foram transferidas para recipientes de vidro

seco. A uma destas (amostra 8), ~4 mL de água foram adicionados e agitados a temperatura ambiente por ~4 horas.

Cada uma das quatro amostras restantes foi reagida com um excesso (20:1 em relação à quantidade de iniciador n-BuLi utilizada) dos seguintes trialcoxissilanos:

amostra 9: APEOS

amostra 10: APMOS

amostra 11: AEAPMOS

amostra 12: MAPMOS

A cada uma destas, foram adicionados 4 mL de solução aquosa de NaOH (1,5 N) por 500 mL de cimento polimérico e agitados a temperatura ambiente por ~4 horas.

Cada uma das amostras foi coagulada em isopropanol contendo BHT e seca no tambor.

Empregando as formulações das Tabelas 1a e 1b acima, compostos elastoméricos vulcanizáveis contendo cargas de reforço foram preparados das amostras 7-12. Os resultados dos testes físicos nestes compostos são mostrados abaixo na Tabela 3. Para aquelas fileiras que incluem dois pontos de dados, os dados superiores representam a formulação da Tabela 1a e os inferiores, os dados da formulação da Tabela 1b.

Tabela 3: Dados de teste dos Exemplos 7-12

	7	8	9	10	11	12
Mn (kg/mol)	119	127	170	169	170	168
M_w/M_n	1,03	1,13	1,23	1,22	1,23	1,21
% de acoplamento	2,8	13,0	47,2	46,2	47,5	45,7
T_g (°C)	-40,6	-39,6	-41,0	-41,0	-41,1	-41,1
Índice de dispersão	97,6	99,4	94,9	95,0	93,6	96,5
	86,2	81,2	81,9	90,6	86,8	89,6
Borracha de ligação	16,4	44,2	36,9	38,7	33,0	36,5
(%)	23,7	67,6	75,1	75,4	72,4	71,4
171 °C MDR t_{50} (min)	2,90	2,59	1,27	0,96	1,47	1,76
	4,48	3,99	2,09	1,70	1,42	2,95

171 °C MH-ML (kg-cm)	19,1	17,4	18,3	18,0	19,8	19,1
	23,9	19,9	18,8	20,2	19,0	19,7
$ML_{1,4}$ a 130 °C	34,2	76,0	76,3	83,0	77,9	71,1
	35,7	72,7	116,0	110,3	104,8	103,1
Módulo[a] a 23 °C (MPa)	11,3	13,3	13,4	12,9	13,7	14,2
	7,8	9,3	9,8	10,0	9,8	10,1
Resistência à tensão a 23 °C (MPa)	17,7	20,3	16,4	15,2	18,2	21,2
	14,7	15,6	15,3	14,2	14,9	14,3
tan δ a temperatura de varredura de 0 °C	0,180	0,193	0,193	0,189	0,175	0,186
	0,177	0,240	0,236	0,232	0,234	0,230
tan δ a temperatura de varredura de 50 °C	0,259	0,195	0,166	0,172	0,168	0,177
	0,227	0,159	0,138	0,137	0,135	0,135
ΔG' (MPa) 0,25-14% - RDA	4,833	2,867	1,799	1,874	2,523	1,632
	6,921	2,163	2,083	1,898	1,813	1,817
tan δ de varredura de deformação (5% de deformação) a 50 °C - RDA	0,2567	0,1868	0,1473	0,1522	0,1618	0,1398
	0,2202	0,1400	0,1278	0,1286	0,1311	0,1264
tan δ a 50 °C - Dynastat	0,2393	0,1742	0,1425	0,1528	0,1469	0,1379
	0,2058	0,1327	0,1168	0,1188	0,1178	0,1152

[a] Módulo 300% para formulação de apenas negro de fumo e módulo 200% para a formulação de carga mista.

Os dados da Tabela 3 exibem as mesmas tendências gerais conforme visto com relação à Tabela 2, especificamente, que os interpolímeros de estireno/butadieno possuindo frações ligadas diretamente que incluem múltiplas ligações Si-O podem prover excelentes combinações de propriedades físicas. Tais interpolímeros funcionalizados (Exemplos 9-12) podem exibir reduções significativas nos valores de tan δ a 50 °C (isto é, perda de histerese aperfeiçoada), ~40-45% em comparação com um interpolímero de controle (Exemplo 7) e mesmo ~20-25% em comparação com um polímero trialcoxissilano funcional (Exemplo 8) nas formulações de carga misturada e mesmo ~35-45% em uma formulação apenas de negro de fumo. Estas reduções na histerese são obtidas sem um aumento

significativo na viscosidade Mooney do composto (ML_{1+4}). Adicionalmente, é previsto que estes mesmos vulcanizados exibam melhor desempenho de tração em umidade (tan δ a 0 °C) e efeito de Payne reduzido (ΔG').

Exemplos 13-18

A um reator purgado com N_2 equipado com um agitador foram adicionados 1,59 kg de hexano, 0,41 kg de solução de estireno e 2,49 kg de solução de butadieno. O reator foi carregado com 3,60 mL de solução de n-butillítio, seguido por 1,05 mL de solução de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano. A jaqueta do reator foi aquecida a 50 °C e, após ~28 minutos, a temperatura de batelada alcançou ~62 °C.

Após um adicional de ~25 minutos, uma porção de cimento polimérico foi transferida do reator para um recipiente de vidro seco (amostra 13).

Uma solução de 2,1 mL de TEOS em 30 mL de hexano (que foi projetada para prover uma razão de 3:2 TEOS ao iniciador) foi adicionada ao restante do cimento polimérico e esta mistura foi agitada a 50 °C por ~30 minutos. Cinco porções do cimento foram transferidas para recipientes de vidro seco. Uma destas (amostra 14) foi reservada e não sofreu qualquer reação adicional.

A cada uma das quatro amostras restantes foi adicionado um composto contendo um átomo M, com a quantidade usada com cada amostra sendo fornecida como uma razão em relação à quantidade de iniciador n-BuLi utilizada. Após mistura, ~4 mL da solução aquosa de NaOH foram adicionados. Os detalhes destas funcionalizações são apresentados abaixo na Tabela 4.

Tabela 4: Detalhes da funcionalização para amostras 15-18

	[NaOH](N)	Composto(s)	Razões em

		contendo átomo M	relação ao iniciador
Amostra 15	3,0	TEOS	15:1
Amostra 16	3,0	TEOS+ TINBO	10:10:1
Amostra 17	1,5	TINBO	15:1
Amostra 18	3,0	TINBO	15:1

Cada amostra foi agitada por ~6 horas.

Cada amostra foi coagulada em isopropanol contendo BHT e seca no tambor.

Usando a formulação da Tabela 1c acima, os compostos elastoméricos vulcanizáveis contendo carga de reforço foram preparados a partir das amostras 1-6. Resultados dos testes físicos nestes compostos são mostrados abaixo na Tabela 5.

Tabela 5: Dados de teste de Exemplos 13-18

	13	**14**	**15**	**16**	**17**	**18**
M_n (kg/mol)	115	151	304	155	161	198
M_w/M_n	1,06	1,41	1,64	1,36	1,35	1,58
% de acoplamento	0	42,8	86,7	47,1	52,5	67,0
T_g (°C)	-36,4	-36,0	-36,3	-36,2	-36,2	-35,9
Índice de dispersão	90,4	91,2	70,7	85,0	68,9	76,6
Borracha de ligação (%)	16,1	36,9	50,5	82,4	67,4	47,3
171 °C MDR t_{50}(min)	5,15	4,77	4,59	3,81	3,77	3,63
171 °C MH-ML (kg-cm)	24,4	23,1	20,0	18,2	18,9	19,1
ML_{1+4} a 130 °C	24,0	45,8	61,5	55,8	55,8	57,5
Módulo 300% a 23 °C (MPa)	8,7	10,7	11,5	12,3	12,5	13,1
Resistência à tensão a 23 °C (MPa)	13,9	15,9	14,0	15,2	13,7	14,7
tan δ a temperatura de varredura de 0 °C	0,175	0,197	0,238	0,261	0,254	0,255
tan δ a temperatura de varredura de 50 °C	0,131	0,122	0,106	0,090	0,080	0,089
ΔG' (MPa) 0,25-14% - RDA	5,475	2,964	1,589	0,725	0,828	0,903
tan δ de varredura de deformação (5% de deformação) a 50 °C	0,1500	0,1113	0,0903	0,0713	0,0725	0,0739

- RDA						
tan δ a 50 °C - Dynastat	0,1166	0,0959	0,0754	0,0595	0,0598	0,0644

A partir dos dados da Tabela 5, pode ser visto que os interpolímeros de estireno/butadieno possuindo funcionalidades poliatômicas ligadas diretamente que incluem múltiplos átomos M podem prover excelentes combinações de propriedades físicas, tais como, tan δ de varredura de deformação a 50 °C (um indicador de histerese reduzida), módulo, resistência à tensão, ΔG', etc., nas formulações contendo sílica. Tais interpolímeros funcionalizados (Exemplos 15-18) podem exibir reduções significativas nos valores de tan δ a 50 °C, ~40-53% em comparação com um interpolímero de controle (Exemplo 13) e mesmo ~19-36% em comparação com um polímero de trialcoxissilano funcional (Exemplo 14); estas reduções na histerese são obtidas apenas com ligeiros aumentos na viscosidade Mooney do composto (ML_{1+4}) contrabalançada por um aumento nos valores na borracha de ligação. Adicionalmente, é previsto que estes mesmos vulcanizados exibam melhor desempenho de tração em umidade (valores tan δ maiores em 0 °C) e efeito de Payne reduzido (ΔG').

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para formação de uma macromolécula que compreende um polímero ligado em um término através de pelo menos um grupamento -Si-O-M- a uma funcionalidade poliatômica que compreende múltiplos átomos M onde M representa Si, Ti, Zr, Sn, Al ou Fe, o processo **caracterizado** por compreender:

a) em um meio de solvente orgânico, reagir um polímero carbaniônico com um ou mais silanos funcionais possuindo qualquer uma das fórmulas gerais:

$R_fSi(OR^4)_{4-f}$,

$(OR^4)_2SiZ'$, e

$R_f(R^4O)_{3-f}Si-[(CH_2)_m-Q'-(CH_2)_n]-Si(OR^4)_{3-g}R_g$,

em que:

Q' é um heteroátomo bivalente ou um grupo de ligação bivalente contendo heteroátomo que é isento de átomos de hidrogênio ativo,

f e g são independentemente números inteiros de 0 a 2 inclusive,

m e n são independentemente números inteiros de 0 a 200 inclusive,

cada R^4 é independentemente um grupo alquila, alquenila, cicloalquila, cicloalquenila, arila, alila, aralquila, alcarila ou alquinila substituído ou não substituído,

cada R é independentemente um átomo de hidrogênio ou grupo alquila C_1-C_{20}, e

Z' é um grupo $-Q'R^4-$, em que cada um de Q' e R^4 é diretamente ligado ao átomo de Si, deste modo provendo um polímero que compreende uma funcionalidade na qual pelo menos um grupo alcóxi é ligado a um átomo de silício, o polímero possuindo a fórmula geral:

$$\{p\}_{4-c}-J-SiR_a(OR^1)_b$$

em que:

cada J é independentemente um grupamento definido por uma das seguintes estruturas gerais:

$[SiR_2O]_d$ ou

$\{[SiR_e(OR^1)_{2-e}]-[(CH_2)_mQ'(CH_2)_n]\}$,

{*p*} representa uma cadeia polimérica;

cada R é independentemente um átomo de hidrogênio ou grupo alquila C_1-C_{20};

cada R^1 é independentemente um átomo de hidrogênio ou um grupo alquila, alquenila, cicloalquila, cicloalquenila, arila, alila, aralquila, alcarila ou alquinila substituído ou não substituído;

a é um número inteiro de 0 a 2 inclusive, b é um número inteiro de 1 a 3 inclusive, e

c = a+b, contanto que $c \leq 3$;

d é um número inteiro de 0 a 42 inclusive;

e é um número inteiro de 0 a 2 inclusive; e

m e n são independentemente números inteiros de 0 a 200 inclusive;

b) adicionar ao dito meio de solvente orgânico até 100 equivalentes de um ou mais compostos compreendendo um átomo de M para cada equivalente de polímero; e

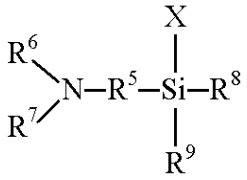
c) hidrolisar um ou mais do pelo menos um grupo alcóxi, desse modo sintetizando *in situ* a funcionalidade poliatômica e provendo a macromolécula.

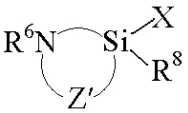
2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que M é Si e pelo menos um dentre um ou mais compostos compreendendo um átomo de M apresenta qualquer uma das fórmulas gerais que se seguem:

$\{H_vQ-(CH_2)_m\}_y-SiR^3_z(OR^2)_{4-y-z}$,

$R^3_w(R^2O)_{3-w}Si-[(CH_2)_m-Q''-(CH_2)_n]-Si(OR^2)_{3-x}R^3_x$,

$(OR^2)_2SiZ$,





em que:

cada Q é independentemente um heteroátomo multivalente e v é um número inteiro de 1 a 3 inclusive, conforme apropriado, em vista da valência do átomo Q com o qual ele está associado;

Q" é um heteroátomo bivalente ou um grupo de ligação bivalente contendo heteroátomo;

cada m e n é independentemente um número inteiro de 0 a 42 inclusive;

w, x, y e z são independentemente números inteiros de 0 a 3, contanto que (y + z) ≤ 3;

Z é um grupo -Q"R^4-, em que R^4 é um grupo alquila, alquenila, cicloalquila, cicloalquenila, arila, alila, aralquila, alcarila ou alquinila substituído ou não substituído, e em que cada um de Q" e R^4 é diretamente ligado ao átomo de Si;

Z' é um grupo alquileno C_2-C_{10} substituído ou não substituído, que em conjunto com os átomos de N e Si ao qual cada átomo do terminal C do grupo é ligado, forma uma estrutura de anel;

X é um átomo de halogênio;

cada R^2 e R^3 é independentemente um átomo de hidrogênio ou um grupo alquila, alquenila, cicloalquila, cicloalquenila, arila, alila, aralquila, alcarila ou alquinila substituído ou não substituído;

R^5 é um grupo orgânico bivalente;

cada um de R^6 e R^7 é independentemente um grupo orgânico monovalente não Zerewitinoff ou um grupo de proteção hidrolizável; e

cada um de R^8 e R^9 é independentemente X ou um grupo orgânico monovalente.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelo fato de que pelo menos um dentre um ou mais compostos compreendendo um átomo M apresenta a fórmula geral $\{H_vQ-(CH_2)_m\}_y-SiR^3_z(OR^2)_{4-y-z}$, em que y é 1, z é 0, R^2 é um grupo alquila e m é um número inteiro de 1 a 6.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado** pelo fato de que pelo menos um dentre um ou mais compostos compreendendo um átomo M inclui adicionalmente pelo menos um de um grupo amino, mercapto, fosfino e fosfato.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado** pelo fato de que cada um dentre um ou mais compostos compreendendo um átomo M é adicionado em excesso estequiométrico.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que M é Ti e pelo menos um dentre um ou mais compostos compreendendo um átomo M é um alcóxido de titânio (IV).

7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a funcionalidade poliatômica possui um diâmetro médio de não mais que 100 nm.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por adicionalmente compreender combinar a macromolécula com ingredientes que compreendem um ou mais tipos de carga particulada, de modo a formar uma composição carregada.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado** por adicionalmente compreender vulcanizar a composição carregada.