

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

(21) **PI0017502-1 A2**

(62) Data de Depósito do Pedido Original:
PI0017502 - 19/09/2000

(22) Data de Depósito: 19/09/2000

(43) Data da Publicação: 30/11/2010
(RPI 2082)



(51) *Int.Cl.:*
C08F 8/20

Notificação de Depósito de Pedido Dividido:
RPI 2082 de 30/11/2010

(54) Título: **"PROCESSO PARA MELHORAR A RESISTÊNCIA AO CALOR DE UM POLÍMERO, POLÍMERO E TERPOLÍMERO DE BUTILA HALOGENADO E PRODUTO DE BORRACHA CURADA"**

(30) Prioridade Unionista: 20/09/1999 CA 2,282,900

(73) Titular(es): Bayer Inc.

(72) Inventor(es): Gabor Kaszas

(74) Procurador(es): DANNEMANN

(86) Pedido Internacional: PCT CA0001044 de 19/09/2000

(87) Publicação Internacional: WO 01/21672 de 29/03/2001

(57) Resumo: PROCESSO PARA MELHORAR A RESISTÊNCIA AO CALOR DE UM POLÍMERO, POLÍMERO E TERPOLÍMERO DE BUTILA HALOGENADO E PRODUTO DE BORRACHA CURADA. A presente invenção refere-se a um processo para melhorar a resistência ao calor de um polímero, bem como a um polímero e terpolímero de butila halogenado que tem as propriedades melhoradas, o dito polímero de butila derivado de uma mistura de monômero que compreende um monômero de C₄ a C₈ monoolefina, um monômero de C₄ a C₁₄ multiolefina e um monômero estirênico com um sistema catalisador para produzir o polímero de butila. As propriedades melhoradas incluem cura mais rápida, torque máximo superior, torque deita superior, módulo em relação ao tempo relativamente estável, propriedades de envelhecimento em ar quente melhoradas e propriedades de flexão envelhecida melhoradas. Acredita-se que estas propriedades melhoradas resultem de interação direta entre os grupamentos estirênicos na estrutura polimérica com um agente de reticulação adicionado para vulcanizar a borracha de butila halogenada. Além disso, a presente invenção refere-se a um produto de borracha curada compreendendo o dito terpolímero de butila halogenado.



PI0017502-1

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "PROCESSO PARA MELHORAR A RESISTÊNCIA AO CALOR DE UM POLÍMERO, POLÍMERO E TERPOLÍMERO DE BUTILA HALOGENADO E PRODUTO DE BORRACHA CURADA".

5 Dividido do PI0014125-9, depositado em 19.09.2000.

Em um de seus aspectos, a presente invenção refere-se a um polímero de butila halogenado. Em um outro de seus aspectos, a presente invenção refere-se a um processo para a produção de um polímero de butila.

10 O polímero ou a borracha de butila é bem conhecida na técnica, particularmente em sua aplicação na produção de pneus.

Além disto, o uso de borrachas de butila halogenada é conhecido visto que tais borrachas têm comportamento de adesão, resistência à flexão, sobrevida útil e impermeabilidade a ar e água particularmente vantajosos.

15 Apesar disto, isso deixa a desejar. Especificamente, visto que as garantias por parte do fabricante para os pneus continua a crescer nas negociações, há um desejo e uma necessidade crescente de ampliar a sobrevida útil do pneu. Isto leva a uma necessidade de melhorar as propriedades dos componentes do pneu, incluindo os componentes da borracha (por exemplo, borracha de butila halogenada). Isto está se
20 tornando particularmente útil em aplicações de recauchutar pneus.

Portanto, há uma necessidade contínua na técnica por borrachas de butila halogenadas, entre outras, que têm propriedades de cura e/ou envelhecimento melhoradas.

25 É um objetivo da presente invenção fornecer um polímero de butila halogenado.

É um outro objetivo da presente invenção fornecer um novo processo para a produção de um polímero de butila halogenado.

É ainda um outro objetivo da presente invenção fornecer um novo vulcanizado derivado de um polímero de butila halogenado.

30 Conseqüentemente, em um de seus aspectos, a presente invenção fornece um polímero de butila halogenado que tem propriedades de cura e/ou envelhecimento melhoradas, o polímero de butila derivado de uma mistura de monômero que compreende um monômero de C₄ a C₈

monoole fina, um monômero de C_4 a C_{14} multiolefina e um monômero estirênico.

Em um outro de seus aspectos, a presente invenção fornece um processo para a preparação de um polímero de butila halogenado que tem
5 propriedades de cura e/ou envelhecimento melhoradas, o processo compreendendo as etapas de:

colocar em contato uma mistura de monômero que compreende um monômero de C_4 a C_8 monoolefina, um monômero de C_4 a C_{14} multiolefina e um monômero estirênico com um sistema catalisador para
10 produzir um terpolímero; e

halogenar o terpolímero para produzir o polímero de butila halogenado.

Em um outro de seus aspectos, a presente invenção fornece um derivado vulcanizado derivado de uma mistura que pode ser vulcanizada
15 que compreende: um polímero de butila halogenado derivado de uma mistura de monômero que compreende um monômero de C_4 a C_8 monoolefina, um monômero de C_4 a C_{14} multiolefina e um monômero estirênico com um sistema catalisador para produzir um terpolímero; uma carga e um agente de vulcanização.

Portanto, a presente invenção refere-se a polímeros de borracha de butila. Os termos "borracha de butila", "polímero de butila" e "polímero de
20 borracha de butila" são usados por todo este relatório descritivo de maneira intercambiável e pretende-se que cada um deles represente os polímeros preparados reagindo uma mistura de monômero que compreende um
25 monômero de C_4 a C_8 monoolefina, um monômero de C_4 a C_{14} multiolefina e um monômero estirênico.

De maneira surpreendente e inesperada, foi descoberto que a halogenação de um terpolímero derivado de uma mistura de monômero que compreende um monômero de C_4 a C_8 monoolefina, um monômero de C_4 a
30 C_{14} multiolefina e um monômero estirênico resulta em um polímero que tem propriedades melhoradas se comparadas a um polímero produzido por halogenação de um copolímero derivado de uma mistura de monômero que compreende um monômero de C_4 a C_8 monoolefina e um monômero de C_4 a

C₁₄ multiolefina. As propriedades melhoradas incluem cura mais rápida, torque máximo superior, torque delta superior, módulo em relação ao tempo relativamente estável, propriedades de envelhecimento em ar quente melhoradas e propriedades de flexão envelhecida melhoradas. Acredita-se
5 que estas propriedades melhoradas resultem de interação direta entre os grupamentos estirênicos na estrutura principal polimérica com um agente de reticulação adicionado para vulcanizar a borracha de butila halogenada.

As modalidades da presente invenção será descrita com referência aos desenhos em anexo, em que:

10 As figuras 1 e 2 ilustram os traços de I.R. (infravermelho de Raman) e U.V. (ultravioleta) (256 nm) do cromatograma de GPC de terpolímeros de acordo com a presente invenção:

A figura 3 ilustra uma representação de vários bromos contendo estruturas;

15 A figura 4 ilustra o comportamento de cura de um polímero convencional;

As figuras 5 e 6 ilustram o comportamento de cura de terpolímeros de acordo com a presente invenção;

20 As figuras 7 e 8 ilustram as propriedades de envelhecimento por ar quente de terpolímeros de acordo com a presente invenção.

Portanto os presentes terpolímeros são derivados e o presente processo refere-se ao uso de uma mistura de monômero que compreende um monômero de C₄ a C₈ monoolefina, um monômero de C₄ a C₁₄ multiolefina e um monômero estirênico.

25 Preferivelmente, a mistura de monômero compreende desde aproximadamente 80% até aproximadamente 99% em peso de monômero de C₄ a C₈ monoolefina, desde aproximadamente 0,5% até aproximadamente 5% em peso de monômero de C₄ a C₁₄ multiolefina e
30 monômero estirênico. Mais preferivelmente, a mistura de monômero compreende desde aproximadamente 85% até aproximadamente 99% em peso de monômero de C₄ a C₈ monoolefina, desde aproximadamente 0,5% até aproximadamente 5% em peso de monômero de C₄ a C₁₄ multiolefina e

desde aproximadamente 0,5% até aproximadamente 10% em peso de monômero estirênico. Mais preferivelmente, a mistura de monômero compreende desde aproximadamente 87% até aproximadamente 94% em peso de monômero de C₄ a C₈ monoolefina, desde aproximadamente 1% até aproximadamente 3% em peso de monômero de C₄ a C₁₄ multiolefina e desde aproximadamente 5% até aproximadamente 10% em peso de monômero estirênico.

O monômero de C₄ a C₈ monoolefina pode ser selecionado do grupo que compreende isobutileno, 2-metilpropeno-1, 3-metilbuteno-1, 4-metilpenteno-1, 2-metilpenteno-1, 4-etilbuteno-1, 4-etilpenteno-1 e misturas dos mesmos. O monômero de C₄ a C₈ monoolefina mais preferido compreende isobutileno.

O monômero de C₄ a C₁₄ multiolefina preferido pode ser selecionado do grupo que compreende isopreno, butadieno-1,3, 2,4-dimetilbutadieno-1,3, piperilina, 3-metilpentadieno-1,3, hexadieno-2,4, 2-neopentilbutadieno-1,3, 2-metilhexadieno-1,5, 2,5-dimetilhexadieno-2,4, 2-metilpentadieno-1,4, 2-metilheptadieno-1,6, ciclopentadieno, metilciclopentadieno, ciclohexadieno, 1-vinil-ciclohexadieno e misturas dos mesmos. O monômero de C₄ a C₁₄ multiolefina mais preferido compreende isopreno.

O monômero estirênico preferido pode ser selecionado do grupo que compreende p-metilestireno, estireno, alfa-metilestireno, p-cloroestireno, p-metoxiestireno, indeno (incluindo derivados de indeno) e misturas dos mesmos. O monômero estirênico mais preferido pode ser selecionado do grupo que compreende estireno, p-metilestireno e misturas dos mesmos.

Como afirmado anteriormente, o polímero de butila é halogenado. Preferivelmente, o polímero de butila é bromado ou clorado. Preferivelmente, a quantidade de halogênio está na faixa de desde aproximadamente 0,1 até aproximadamente 8%, mais preferivelmente desde aproximadamente 0,5% até aproximadamente 4%, mais preferivelmente desde aproximadamente 1,5% até aproximadamente 3,0%, em peso do polímero.

O polímero de butila halogenado pode ser produzido por halogenação de um polímero de butila previamente produzido derivado da

mistura de monômero descrita anteriormente. A maneira pela qual o polímero de butila é produzido é convencional e está ao alcance de um versado na técnica. Portanto, o processo para a produção de polímero de butila pode ser conduzido em uma temperatura convencional na produção de polímeros de butila (por exemplo, na faixa de desde aproximadamente -100°C até aproximadamente +50°C; usualmente menos do que -90°C) na presença de um catalisador convencional (por exemplo, tricloreto de alumínio). O polímero de butila pode ser produzido de uma maneira convencional, por polimerização na solução ou por um método de polimerização em suspensão. A polimerização é preferivelmente conduzida em suspensão (o método de pasta fluida). Para mais informação sobre a produção de borracha de butila, ver, por exemplo, qualquer um dos seguintes:

1. Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Quinta edição completamente revisada, volume A23; Editores Elvers *et al*)
2. "Cationic Polymerization of Olefins: A Critical Inventory" por Joseph P. Kennedy (John Wiley & Sons, Inc. © 1975); e
3. "Rubber Technology" (Terceira edição) por Maurice Morton, Capítulo 10 (Van Nostrand Reinhold Company © 1987).

O polímero de butila pode então ser halogenado de uma maneira convencional. Ver, por exemplo, a patente dos Estados Unidos 5.886.106. Portanto, a borracha de butila halogenada pode ser produzida seja por tratamento de borracha de butila finamente dividida com um agente de halogenação, tal como cloro ou bromo, preferivelmente bromo, seja por borracha de butila bromada por intensa misturação, em um equipamento de misturação, de agentes de bromação tal como N-bromosuccinimida com uma borracha de butila previamente obtida. Alternativamente, a borracha de butila halogenada pode ser produzida por tratamento de uma solução ou uma dispersão em um solvente orgânico adequado de borracha de butila previamente obtida com agentes de bromação correspondentes. Ver, para mais detalhe, Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Quinta edição completamente revisada, volume A23; Editores Elvers *et al*) e/ou "Rubber Technology" (Terceira edição) por Maurice Morton, Capítulo 10 (Van

Nostrand Reinhold Company © 1987). A quantidade de halogenação durante este procedimento pode ser controlada de modo que o terpolímero final tem as quantidades preferidas de halogênio descritas anteriormente. O modo específico de ligar o halogênio ao polímero não é particularmente
5 restrito e os versados na técnica irão reconhecer que podem ser usados outros modos além dos descritos anteriormente obtendo-se os benefícios da invenção.

A presente borracha de butila halogenada pode ser usada para a produção de produtos de borracha vulcanizadas. Por exemplo, podem ser
10 produzidos vulcanizados úteis misturando borracha de butila com negro de carbono e/ou outros ingredientes conhecidos (aditivos) e reticulando a mistura com um agente de cura convencional de uma maneira convencional.

As modalidades da presente invenção serão ilustradas com referência aos seguintes Exemplos, que não devem ser usados para
15 construir ou limitar o âmbito da presente invenção. Nos Exemplos, "pbw" significa partes em peso e "phr" significa partes em peso por 100 partes em peso de borracha ou produto polimérico.

Exemplos 1-7

Nos Exemplos, isobutileno (IB, Matheson, 99%) e cloreto de metila (MeCl, Matheson, 99%) foram usados tal como recebidos. Isopreno (IP, Aldrich 99,9%), p-metil estireno (p-MeSt, Aldrich 97%) e estireno (St, Aldrich 99%) foram passados através de removedor de inibidor de catecol de t-butila antes do uso. O tricloreto de alumínio (Aldrich 99,9%), ácido esteárico (NBS, grau técnico) e óxido de zinco (Midwest Zinc. Co., grau
20 técnico) foram usados tal como recebidos.

Todas as polimerizações foram realizadas em uma caixa seca de Mbraun MBTM 150B-G-I.

Um catalisador saturado foi preparado combinando aproximadamente 1 g de AlCl₃ com 100 ml de MeCl. Esta solução foi agitada
30 por um período de 30 minutos em uma temperatura de -30°C.

IB, IP, p-MeSt e St foram carregados, de acordo com as concentrações registradas na Tabela 1, em um reator de vidro defletor de 2 litros que foi equipado com um agitador de aço inoxidável e um

termoacoplador. O reator que contém os monômeros foi resfriado a -95°C , após o que 10 ml de solução catalisadora foram introduzidos no reator. As polimerizações foram realizadas até uma temperatura máxima ter sido atingida. As polimerizações foram terminadas com a adição ao reator de 10
5 ml de etanol. O polímero foi recuperado por dissolução em hexano, seguido por coagulação em etanol. O polímero foi então seco em um forno de vácuo a 40°C até que se tenha atingido um peso constante.

Como será evidente, nem p-MeSt nem St foram usados no Exemplo 1. Conseqüentemente, este Exemplo é fornecido para finalidades
10 comparativas apenas e está fora do âmbito desta invenção.

O peso molecular e a distribuição de peso molecular foram determinados por GPC equipado com um detector de infravermelho (U.V.) e infravermelho Raman (I.R.) que usa 6 colunas de Waters Ultrastirel (100, 500, 10^3 , 10^4 , 10^5 e 10^6 Angstrom), termostatado a 35°C . A fase móvel era
15 THF em uma taxa de escoamento de 1 ml/minuto. A taxa de escoamento foi monitorada pelo uso de enxofre elementar como marcador interno. O instrumento foi calibrado com padrões MWD PS estreito 14. As médias de peso molecular foram calculadas usando o Princípio de Calibração Universal usando $K_{\text{PSt}} = 1,12 \times 10^{-4} \text{ dl/g}$, $\alpha_{\text{PSt}} = 0,725$, $K_{\text{PIB}} = 2,00 \times 10^{-4} \text{ dl/g}$, $\alpha_{\text{PSt}} =$
20 0,67. Os valores para estearato de cálcio, ESBO e EXO foram determinados por FTIR. Os espectros de ^1H RMN foram obtidos de uma maneira convencional e a avaliação dos espectros obtidos foi feita de uma maneira convencional - ver, por exemplo, (i) Chu e outros, *Macromolecules* 18, 1423 (1985) e (ii) Chu e outros, *Rubber Chem. Technol.* 60, 626 (1987). O teor de
25 bromo foi determinado por Combustão de Frasco de Oxigênio e valores de Transgênico foram determinados por DSC. Os estudos por envelhecimento em ar quente foram realizados de acordo com a ASTM-D573-81.

As figuras 1 e 2 ilustram os traços de R.I. e U.V. (256 nm) do cromatograma de GPC de um terpolímero p-MeSt (Exemplo 4) e um
30 terpolímero St (Exemplo 7), respectivamente. A comparação com os traços de R.I. e U.V. fornece informação sobre a homogeneidade composicional do polímero como uma função do peso molecular. O sinal de R.I. é proporcional à massa total da cadeia polimérica. O sinal de R.I. é proporcional ao número

de unidades monoméricas aromáticas incorporadas na cadeia. Visto que a absorção de U.V. de unidades IB e IP são desprezíveis em 256 nm se comparadas à do anel aromático.

Os traços de R.I. e U.V. de terpolímero de pMeSt mostram sobreposição quase completa. A razão de U.V./R.I., que é proporcional ao teor de p-MeSt da dada fração de peso molecular, é substancialmente constante em toda a faixa de peso molecular. Estes resultados confirmam que a reatividade de IB e p-MeSt é muito similar em relação ao isobutileno revestido com cátion em crescimento.

Em contraste, o terpolímero St não apresenta sobreposição de traços de R.I. e U.V. A razão R.I./U.V., isto é, o teor de estireno do polímero aumenta por um fator de aproximadamente quatro conforme o peso molecular diminui (o volume de eluição aumenta), que é uma indicação que o St age como um agente de transferência de cadeia e tem reatividade mais baixa que o IB revestido com cátion em crescimento.

A análise anterior confirma a formação de um copolímero randômico.

Cada batelada do produto polimérico produzida foi bromada da seguinte maneira.

O produto polimérico foi dissolvido em hexano para produzir um cimento polimérico ao qual 0,8 phr de difenilamina octilada (ODPA) e 0,017 phr de IrganoxTM 1010 foi adicionado. Conseqüentemente, o cimento foi extraído e moído seco.

A borracha homogênea resultante foi mais uma vez cortada em pedaços e redissolvida em hexano. O cimento polimérico assim produzido foi então transferido a uma reator defletor de 12 litros equipado com um agitador mecânico e duas portas de seringa. O recipiente do cimento foi enxaguado com hexano e diclorometano. Foi então adicionada água ao reator e a mistura foi agitada durante vários minutos.

A bromação do produto polimérico foi iniciada por injeção da quantidade apropriada do bromo no reator. Após 4 minutos do tempo de reação, a reação foi terminada pela injeção de solução cáustica (6,4% em peso de NaOH). A mistura foi deixada agitar durante uns 10 minutos

adicionais e uma solução estabilizadora contendo 0,25 phr de óleo de soja epoxidado (ESBO), 0,02 phr de ODPa e 0,003 phr de Irganox™ 1076 foi então adicionada à mistura. A mistura de borracha bromada foi então lavada três vezes após o que ESBO adicional (0,65 phr) e estearato de cálcio (1,5 phr) foram adicionados ao cimento antes de extrair o vácuo. O polímero foi finalmente seco em um moinho de calor.

A concentração de bromo, a concentração de borracha (sólidos), o teor de água e o tempo de reação foram todos mantidos constantes. Durante a bromação, 30% do volume de diclorometano foram usados como um co-solvente polar de forma a obter controle melhorado ao longo da reação e, desse modo, obter a mesma concentração de estruturas bromadas (aproximadamente 1,0% mol) em todos os produtos poliméricos bromados. Os níveis de estabilizador e de antioxidante dos terpolímeros bromados foram mantidos constantes. O nível de estearato de cálcio foi ajustado a 1,5 phr e o nível de ESBO a 0,9 phr.

As composições de terpolímeros bromados, determinada por HRMN de 500 MHz, é registrada na Tabela 2. O teor de p-MeSt e St determinado antes e depois da bromação são substancialmente consistentes um com o outro. De acordo com os resultados, a quantidade de estruturas bromadas primárias foi menor no terpolímero que no controle e diminuiu com o aumento do teor de p-MeSt ou St. Acredita-se que isto seja uma indicação de que o anel aromático tenha sofrido uma bromação além dos enriquecimentos de 1,4-IP. A presença de um anel aromático bromado foi estimada a partir de um balanço de massa: teor total de bromo das amostras menos a quantidade de bromo das amostras foi determinada por combustão do frasco de oxigênio. Além disto, a quantidade de bromo associada às unidades 1,4-IP foi calculada a partir dos resultados de HRMN. Especificamente, o cálculo foi derivado da soma das estruturas contendo bromo: Exo. + Exo. Rearr. + Endo. + submetido a reação com brometo - ver Figura 3 para uma representação destas várias estruturas contendo bromo. Os resultados são registrados na Tabela 3.

Com referência à Tabela 3, os dois valores para teor de bromo são razoavelmente equiparados no Exemplo 2, indicando que a bromação

do anel aromático é desprezível. Com referência aos Exemplos 3 e 4, respectivamente, os dois valores para o teor de bromo desviam, indicando que o anel aromático sofreu bromação. O desvio entre os dois valores é ainda mais acentuado no caso de terpolímeros de estireno (isto é, Exemplos 5 e 7). Isto não é surpreendente visto que, do ponto de vista de um impedimento estérico, a para-posição mais acessível não é bloqueada no caso do estireno, e a orientação orto e para afeta o grupo alquila (estrutura principal polimérica).

Para cada Exemplo, preparou-se um vulcanizado de goma por adição de 1 phr de ácido esteárico e 5 phr de óxido de zinco para o polímero bromado em um moinho ajustado a 40°C (isto é, não foram usados carga e óleo durante a vulcanização). O comportamento de cura foi determinado por Reômetro da Monsanto ODR (arco de 3 graus, 166°C). Macro folhas de tamanho total (15,24 cm x 15,24 cm) (6 x 6 polegadas) e metade (7,62 cm x 7,62 cm) (3 x 3 polegadas) foram preparadas a partir destes compostos por cura do composto a 166°C durante 30 minutos.

As Figuras 4, 5 e 6 mostram o comportamento de cura dos polímeros dos exemplos 1 (controle), 2 (terpolímero de teor baixo de p-MeSt) e 6 (terpolímero de teor médio de p-MeSt), respectivamente. O tempo de cura e os valores de torque obtidos para todos os compostos estão listados na Tabela 4.

De acordo com os gráficos de reometria, a borracha produzida no Exemplo 1 apresenta uma massa grande ou um período de indução longo antes do início da cura. Especificamente, o copolímero produzido no Exemplo 1 atinge um ponto de Tc50 (estado de semicura) em aproximadamente 13 minutos e um ponto de Tc90 em aproximadamente ~ 20 minutos. Por outro lado, os terpolímeros produzidos nos Exemplos 2 (terpolímero de teor baixo de p-MeSt) e 6 (terpolímero de teor médio de p-MeSt) possuem curvas de torque mais reduzidas e são observadas para atingir seu ponto de Tc50 em menos da metade do tempo apesar de os terpolímeros dos Exemplos 2 e 6 conterem 10 - 35% menos Exo do que o copolímero do Exemplo 1. Esta é uma evidência de que os anéis aromáticos fazem parte da reação de cura.

Os valores Mh e Mh-MI dos terpolímeros produzidos nos

Exemplos 2 (terpolímero de teor baixo de p-MeSt) e 6 (terpolímero de teor médio de St) diminuiu com o aumento do teor de p-MeSt ou St por causa da redução no teor de Exo. No entanto, os valores de torque obtidos foram pelo menos os mesmos ou ainda maiores que os do controle. Uma comparação mais significativa pode ser feita comparando os valores de torque delta do copolímero do Exemplo 1 (Exo = 0,97% mol) com o terpolímero do Exemplo 2 (Exo = 0,87% mol, p-MeSt = 2,69% mol) e com o terpolímero do Exemplo 6 (Exo = 0,85% mol, St = 1,81% mol). Comparando os dados de torque delta, o efeito de Mooney pode ser a favor. De acordo com os resultados registrados na Tabela 4, ambos os terpolímeros forneceram os valores de torque delta mais altos (14,0 dNm para o Exemplo 2 e 12,4 dNm para o Exemplo 6) do que o Exemplo 1 (10,8 dNm). Esta diferença mais uma vez é evidência de que os anéis aromáticos participam na reação de reticulação.

Em cada um dos Exemplos, a borracha foi curada a 166°C durante 30 minutos. As folhas curadas foram colocadas em temperatura ambiente por um período de dezesseis horas antes de cortá-las em pedaços para o teste tênsil de acordo com os métodos de teste padrão (ASTM D412-68). Cada vulcanizado foi sujeito a testes de envelhecimento por ar quente (ASTM D573-81) sob duas condições diferentes: 120°C durante 168 horas e 140°C durante 168 horas.

Os resultados do teste de envelhecimento por ar quente para as borrachas produzidas nos Exemplos 1-3 e 5-7 são registrados na Tabela 5. Além disto, a Figura 7 ilustra o módulo a 100% de alongamento. Os terpolímeros não envelhecidos apresentam o módulo 15% maior em relação ao controle, o que é coerente com os valores de torque mais altos medidos. O módulo a 100% da amostra controle diminuiu aproximadamente 50% em 168 horas de envelhecimento em ar quente a 140°C. Os terpolímeros apresentaram uma resistência melhor ao envelhecimento: módulo de 100% diminuiu apenas 25%. A Figura 8 ilustra o módulo a 300% de alongamento antes e depois do envelhecimento em ar quente durante 168 horas em envelhecimento por ar quente a 140°C. O módulo a 300% do copolímero dos Exemplos apresenta uma redução de 36% após o envelhecimento. Em contraste, o módulo a 300% dos terpolímeros diminuiu apenas

aproximadamente 2 - 5%.

A Tabela 5 sumariza os resultados da deformação por estresse em não envelhecidos dos terpolímeros St e os resultados do estudo de envelhecimento por ar quente limitado realizado usando o terpolímero de teor de St baixo (Exemplo 5). Aqui novamente o módulo dos terpolímeros é um pouco maior do que o de controle. O módulo a 100% do terpolímero St diminuiu em 30% e o módulo a 300% a 16% como um resultado de 168 h/envelhecimento por ar quente a 140°C, indicando uma melhor resistência em relação o copolímero do Exemplo 1.

Embora a presente invenção tenha sido descrita com referência às modalidades preferidas e especificamente exemplificadas, será evidentemente entendido pelos versados na técnica que várias modificações nestas modalidades preferidas e exemplificadas podem ser feitas sem sair do espírito e do escopo da invenção.

Todas as publicações, as patentes e os pedidos de patente mencionados neste caso são incorporados como referência em sua integridade na mesma medida em que cada publicação, patente ou pedido de patente foi especificamente e individualmente incorporado como referência em sua integridade.

Tabela 1

Exemplo	[p-MeSt] ¹ (mol/L)	[St] ¹ (mol/L)	MW, x 10 ³	Mw/ Mn	[IP] (% mol)	[p-MeSt] ² (% mol)	[St] ² (% mol)
1	-	-	474	4,3	1,37	-	-
2	0,055	-	440	2,9	1,26	2,63	-
3	0,11	-	375	2,9	1,12	5,3	-
4	0,22	-	400	2,2	0,86	10,6	-
5	-	0,055	580	4,2	1,24	-	0,83
6	-	0,11	540	4,6	1,15	-	1,71
7	-	0,22	475	4,4	1,00	-	3,58

¹Concentração no reator de polimerização

²Concentração no produto polimérico

Notas: [1B] na alimentação do monômero para o reator de polimerização $\equiv$ 1,95 mol/l

[IP] na alimentação do monômero para o reator de polimerização
 $\equiv 0,055 \text{ mol/l}$

Tabela 2

Exemplo	1	2	3	4	5	6	7
Antes da bromação							
1,4-IP (% mol)	1,46	1,26	1,12	0,86	1,24	1,15	1
p-MeSt (% mol)	-	2,63	5,3	10,6	-	-	-
St (% mol)	-	-	-	-	0,83	1,71	3,6
Após a bromação							
p-MeSt (% mol)	-	2,69	5,29	11,3	-	-	-
St (% mol)	-	-	-	-	0,97	1,81	4,05
1,4-IP (% mol)	0,39	0,21	0,16	0	0,44	0,3	0,3
Exo(% mol)	0,97	0,87	0,79	0,63	0,71	0,85	0,7
Endo(% mol)	0,05	0,04	0,04	0,03	0,04	0,05	0,03
Endo CDB (% mol)	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03
Total primário (% mol)	1,05	0,93	0,85	0,68	0,77	0,93	0,76

Tabela 3

Exemplo	pMeSt (% mol)	St (% mol)	Teor de Br a partir de HRMN (% mol)	Teor de Br por Frasco de Oxidação (% mol)
1	-	-	1,02	1,16
2	2,69	-	1,02	1,04
3	5,29	-	0,95	1,13
4	11,26	-	0,84	1,33
5	-	0,97	0,78	1,3
6	-	1,81	0,9	1,49
7	-	4,05	0,73	1,54

Tabela 4

Exemplo	1	2	3	4	5	6	7
Exo(% mol)	0,97	0,87	0,79	0,63	0,71	0,85	0,7
pMeSt(% mol)	-	2,69	5,29	11,26	-	-	-
St(% mol)	-	-	-	-	0,97	1,81	4,05
Murcho pelo calor 01 (min.)	10,26	2,71	2,89	4,24	4,84	3,63	4,18
Tc50(min.)	13,36	4,03	4,12	5,78	6,59	5,02	5,77
Tc90(min.)	21,31	6,74	10,25	20,91	9,69	10,75	9,71
Mh(dNm)	18,57	22,48	18,79	17,98	18,35	18,81	20,69
MI(dNm)	7,77	8,51	6,35	7	8,97	6,47	8,4
Torque delta (dNm)	10,81	13,96	12,43	10,98	9,37	12,35	12,29

Tabela 5

Exemplo	1	2	3	5	6	7
Não envelhecido						
Módulo @ 100% (MPa)	0,33	0,38	0,37	0,39	0,42	0,4
Módulo @ 300% (MPa)	0,45	0,56	0,52	0,56	0,6	0,63
Tensão máxima (MPa)	3,5	2,1	2,7	4,1	4	3,4
Alongamento máximo (%)	1055	910	1020	965	880	850
Dureza de Shore A2 (2 pontos)	23	26	28	25	24	25
Envelhecido em ar, 168 horas a 120°C						
Módulo @ 100% (MPa)	0,36	0,41	0,4	-	-	-
Módulo @ 300% (MPa)	0,67	0,75	0,72	-	-	-
Tensão máxima (MPa)	2,6	1,9	1,9	-	-	-
Alongamento máximo (%)	670	570	595	-	-	-
Dureza de Shore A2 (2 pontos)	26	28	28	-	-	-
Envelhecido em ar, 168 horas a 140°C						
Módulo @ 100% (MPa)	0,17	0,3	0,29	0,27	-	-
Módulo @ 300% (MPa)	0,29	0,53	0,51	0,47	-	-
Tensão máxima (MPa)	1,8	2,1	2,2	2,8	-	-
Alongamento máximo (%)	805	670	725	850	-	-
Dureza de Shore A2 (2 pontos)	23	27	26	21	-	-

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para melhorar a resistência ao calor de um polímero, caracterizado pelo fato de que compreende adicionar um monômero de estireno a uma mistura que compreende um monômero de C_4 a C_8 monoolefina, um monômero de C_4 a C_{14} multiolefina e polimerizar a mistura de monômero resultante na presença de um sistema catalisador para produzir um terpolímero e halogenar o terpolímero para produzir um polímero de butila halogenado.
2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o monômero de C_4 a C_8 monoolefina é selecionado do grupo que compreende isobutileno, 2-metilpropeno-1, 3-metilbuteno-1, 4-metilpenteno-1, 2-metilpenteno-1, 4-etilbuteno-1, 4-etilpenteno-1 e misturas dos mesmos.
3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o monômero de C_4 a C_8 monoolefina compreende isobutileno.
4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o monômero de C_4 a C_{14} multiolefina é selecionado do grupo que compreende isopreno, butadieno-1,3, 2,4-dimetilbutadieno-1,3, piperilina, 3-metilpentadieno-1,3, hexadieno-2,4, 2-neopentilbutadieno-1,3, 2-metilhexadieno-1,5, 2,5-dimetilhexadieno-2,4, 2-metilpentadieno-1,4, 2-metilheptadieno-1,6, ciclopentadieno, metilciclopentadieno, ciclohexadieno, 1-vinil-ciclohexadieno e misturas dos mesmos.
5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o monômero de C_4 a C_{14} multiolefina compreende isopreno.
6. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o monômero estirênico é selecionado do grupo que consiste em p-metilestireno, estireno, alfa-metilestireno, p-cloroestireno, p-metoxiestireno e misturas dos mesmos.
7. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o monômero estirênico é selecionado do grupo que consiste em estireno, p-metilestireno e misturas dos mesmos.
8. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a mistura de monômero compreende de cerca de 80% até cerca de 99% em peso de monômero de C_4 a C_8 monoolefina, de cerca de 0,5% até cerca de 5% em peso de monômero de C_4 a C_{14} multiolefina e de cerca de 0,5% até cerca de 15% em peso de monômero estirênico.
9. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que a mistura de monômero compreende de cerca de 85% até cerca de 99% em peso de monômero de C_4 a C_8 monoolefina, de cerca de 0,5% até cerca de 5% em

peso de monômero de C_4 a C_{14} multiolefina e de cerca de 0,5% até cerca de 10% em peso de monômero estirênico.

5 10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que a mistura de monômero compreende de cerca de 87% até cerca de 94% em peso de monômero de C_4 a C_8 monoolefina, de cerca de 1% até cerca de 3% em peso de monômero de C_4 a C_{14} multiolefina e de cerca de 5% até cerca de 10% em peso de monômero estirênico.

 11. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o polímero de butila halogenado é bromado.

10 12. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o polímero de butila halogenado é clorado.

 13. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a quantidade de halogênio no polímero de butila halogenado está na faixa de cerca de 0,1 até cerca de 8% em peso do polímero.

15 14. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que a quantidade de halogênio no polímero de butila está na faixa de cerca de 0,5 até cerca de 4% em peso do polímero.

 15. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que a quantidade de halogênio no polímero de butila está na faixa de cerca de 1,5 até cerca de 3% em peso do polímero.

20 16. Terpolímero de butila halogenado, caracterizado pelo fato de que compreende um monômero de C_4 a C_8 monoolefina, um monômero de C_4 a C_{14} multiolefina e p-metilestireno, em que os referidos terpolímeros são composicionalmente homogêneos em função do peso molecular.

25 17. Terpolímero de butila halogenado de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o monômero de C_4 a C_8 monoolefina pode ser selecionado do grupo que compreende isobutileno, 2-metilpropeno-1, 3-metilbuteno-1, 4-metilpenteno-1, 2-metilpenteno-1, 4-etilbuteno-1, 4-etilpenteno-1 e misturas dos mesmos.

30 18. Terpolímero de butila halogenado de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o monômero de C_4 a C_8 monoolefina compreende isobutileno.

 19. Terpolímero de butila halogenado de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o monômero de C_4 a C_{14} multiolefina é selecionado do grupo que compreende isopreno, butadieno-1,3, 2,4-dimetilbutadieno-1,3, piperilina, 3-metilpentadieno-1,3, hexadieno-2,4, 2-neopentilbutadieno-1,3, 2-metilhexadieno-

1,5, 2,5-dimetilhexadieno-2,4, 2-metilpentadieno-1,4, 2-metilheptadieno-1,6, ciclopentadieno, metilciclopentadieno, ciclohexadieno, 1-vinil-ciclohexadieno e misturas dos mesmos.

5 20. Terpolímero de butila halogenado de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que o monômero de C_4 a C_{14} multiolefina compreende isopreno.

10 21. Terpolímero de butila halogenado de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que a mistura de monômero compreende de cerca de 80% até cerca de 99% em peso de monômero de C_4 a C_8 monoolefina, de cerca de 0,5% até cerca de 5% em peso de monômero de C_4 a C_{14} multiolefina e de cerca de 0,5% até cerca de 15% em peso de p-metilestireno.

15 22. Terpolímero de butila halogenado de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que a mistura de monômero compreende de cerca de 85% até cerca de 99% em peso de monômero de C_4 a C_8 monoolefina, de cerca de 0,5% até cerca de 5% em peso de monômero de C_4 a C_{14} multiolefina e de cerca de 0,5% até cerca de 10% em peso de p-metilestireno.

20 23. Terpolímero de butila halogenado de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de que a mistura de monômero compreende de cerca de 87% até cerca de 94% em peso de monômero de C_4 a C_8 monoolefina, de cerca de 1% até cerca de 3% em peso de monômero de C_4 a C_{14} multiolefina e de cerca de 5% até cerca de 10% em peso de p-metilestireno.

24. Terpolímero de butila halogenado de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o terpolímero é bromado.

25 25. Terpolímero de butila halogenado de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o terpolímero é clorado.

26. Terpolímero de butila halogenado de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que a quantidade de halogênio está na faixa de cerca de 0,1 até cerca de 8% em peso do terpolímero.

30 27. Terpolímero de butila halogenado de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de que a quantidade de halogênio está na faixa de cerca de 0,5 até cerca de 4% em peso do terpolímero.

28. Produto de borracha curada, caracterizado pelo fato de que compreende um terpolímero de butila, que compreende um monômero de C_4 a C_8 monoolefina, um monômero de C_4 a C_{14} multiolefina e um monômero estirênico.

35 29. Produto de borracha curada de acordo com a reivindicação 28, caracterizado pelo fato de que o monômero de C_4 a C_8 monoolefina de terpolímero

pode ser selecionado do grupo que compreende isobutileno, 2-metilpropeno-1, 3-metilbuteno-1, 4-metilpenteno-1, 2-metilpenteno-1, 4-etilbuteno-1, 4-etilpenteno-1 e misturas dos mesmos.

5 30. Produto de borracha curada de acordo com a reivindicação 29, caracterizado pelo fato de que o monômero de C_4 a C_8 monoolefina compreende isobutileno.

10 31. Produto de borracha curada de acordo com a reivindicação 28, caracterizado pelo fato de que o que o monômero de C_4 a C_{14} multiolefina de terpolímero é selecionado do grupo que compreende isopreno, butadieno-1,3, 2,4-dimetilbutadieno-1,3, piperilina, 3-metilpentadieno-1,3, hexadieno-2,4, 2-neopentilbutadieno-1,3, 2-metilhexadieno-1,5, 2,5-dimetilhexadieno-2,4, 2-metilpentadieno-1,4, 2-metilheptadieno-1,6, ciclopentadieno, metilciclopentadieno, ciclohexadieno, 1-vinil-ciclohexadieno e misturas dos mesmos.

15 32. Produto de borracha curada de acordo com a reivindicação 31, caracterizado pelo fato de que o monômero de C_4 a C_{14} multiolefina compreende isopreno.

20 33. Produto de borracha curada de acordo com a reivindicação 28, caracterizado pelo fato de que o monômero estirênico de terpolímero é selecionado do grupo que compreende p-metilestireno, estireno, alfa-metilestireno, p-cloroestireno, p-metoxiestireno e misturas dos mesmos.

34. Produto de borracha curada de acordo com a reivindicação 33, caracterizado pelo fato de que o monômero estirênico compreende p-metilestireno

25 35. Produto de borracha curada de acordo com a reivindicação 28, caracterizado pelo fato de que a mistura de monômero de terpolímero compreende de cerca de 80% até cerca de 99% em peso de monômero de C_4 a C_8 monoolefina, de cerca de 0,5% até cerca de 5% em peso de monômero de C_4 a C_{14} multiolefina e de cerca de 0,5% até cerca de 15% em peso de monômero estirênico.

30 36. Produto de borracha curada de acordo com a reivindicação 35, caracterizado pelo fato de que a mistura de monômero de terpolímero compreende de cerca de 85% até cerca de 99% em peso de monômero de C_4 a C_8 monoolefina, de cerca de 0,5% até cerca de 5% em peso de monômero de C_4 a C_{14} multiolefina e de cerca de 0,5% até cerca de 10% em peso de monômero estirênico.

35 37. Produto de borracha curada de acordo com a reivindicação 36, caracterizado pelo fato de que a mistura de monômero de terpolímero compreende de cerca de 87% até cerca de 94% em peso de monômero de C_4 a C_8 monoolefina,

de cerca de 1% até cerca de 3% em peso de monômero de C_4 a C_{14} multiolefina e de cerca de 5% até cerca de 10% em peso de monômero estirênico.

38. Produto de borracha curada de acordo com a reivindicação 28, caracterizado pelo fato de que o terpolímero é halogenado.

5 39. Produto de borracha curada de acordo com a reivindicação 38, caracterizado pelo fato de que o terpolímero é bromado.

40. Produto de borracha curada de acordo com a reivindicação 38, caracterizado pelo fato de que o terpolímero é clorado.

10 41. Produto de borracha curada de acordo com a reivindicação 38, caracterizado pelo fato de que a quantidade de halogênio está na faixa de cerca de 0.1 até cerca de 8% em peso do terpolímero.

42. Produto de borracha curada de acordo com a reivindicação 41, caracterizado pelo fato de que a quantidade de halogênio está na faixa de cerca de 0,5 até cerca de 4% em peso do terpolímero.

15 43. Produto de borracha curada de acordo com a reivindicação 42, caracterizado pelo fato de que a quantidade de halogênio está na faixa de cerca de 1,5 até cerca de 3% em peso do terpolímero.

20 44. Produto de borracha curada de acordo com a reivindicação 28, caracterizado pelo fato de que o terpolímero compreende ainda um anel aromático halogenado.

45. Produto de borracha curada de acordo com a reivindicação 38, caracterizado pelo fato de que o terpolímero é randômico.

46. Produto de borracha curada de acordo com a reivindicação 28, caracterizado pelo fato de que o terpolímero compreende um anel aromático curado.

25 47. Produto de borracha curada de acordo com a reivindicação 28, caracterizado pelo fato de que o módulo de terpolímero a 100% de alongamento diminui cerca de 25% depois do envelhecimento em ar quente durante 168 horas a 140°C.

30 48. Produto de borracha curada de acordo com a reivindicação 28, caracterizado pelo fato de que o módulo de terpolímero a 300% de alongamento diminui cerca de 25% depois do envelhecimento em ar quente durante 168 horas a 140°C.

35 49. Produto de borracha curada de acordo com a reivindicação 47, caracterizado pelo fato de que o módulo de terpolímero a 100% de alongamento diminui 30% depois do envelhecimento em ar quente durante 168 horas a 140°C.

50. Produto de borracha curada de acordo com a reivindicação 48, caracterizado pelo fato de que o módulo de terpolímero a 300% de alongamento diminui 16% depois do envelhecimento em ar quente durante 168 horas a 140°C.

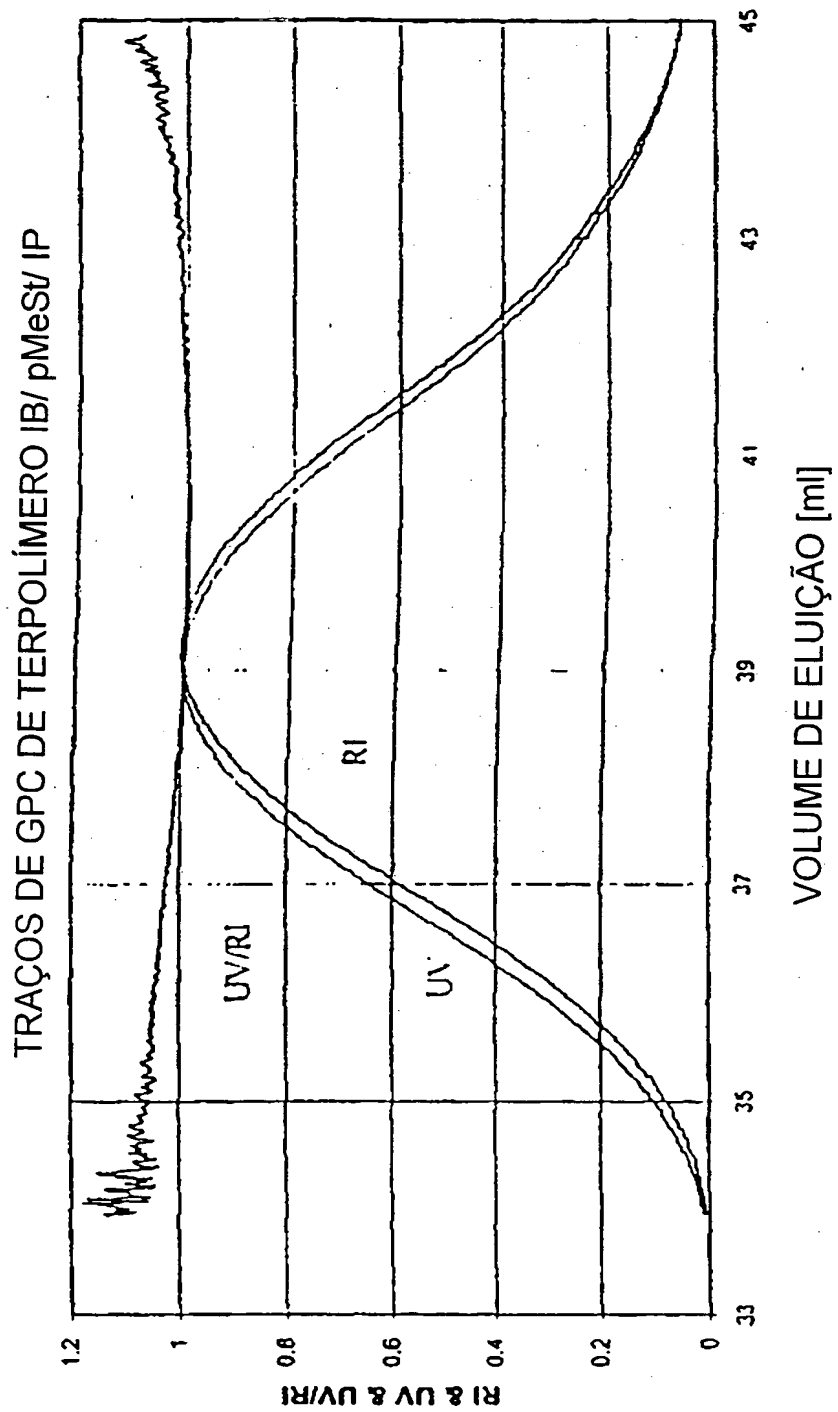


FIG. 1

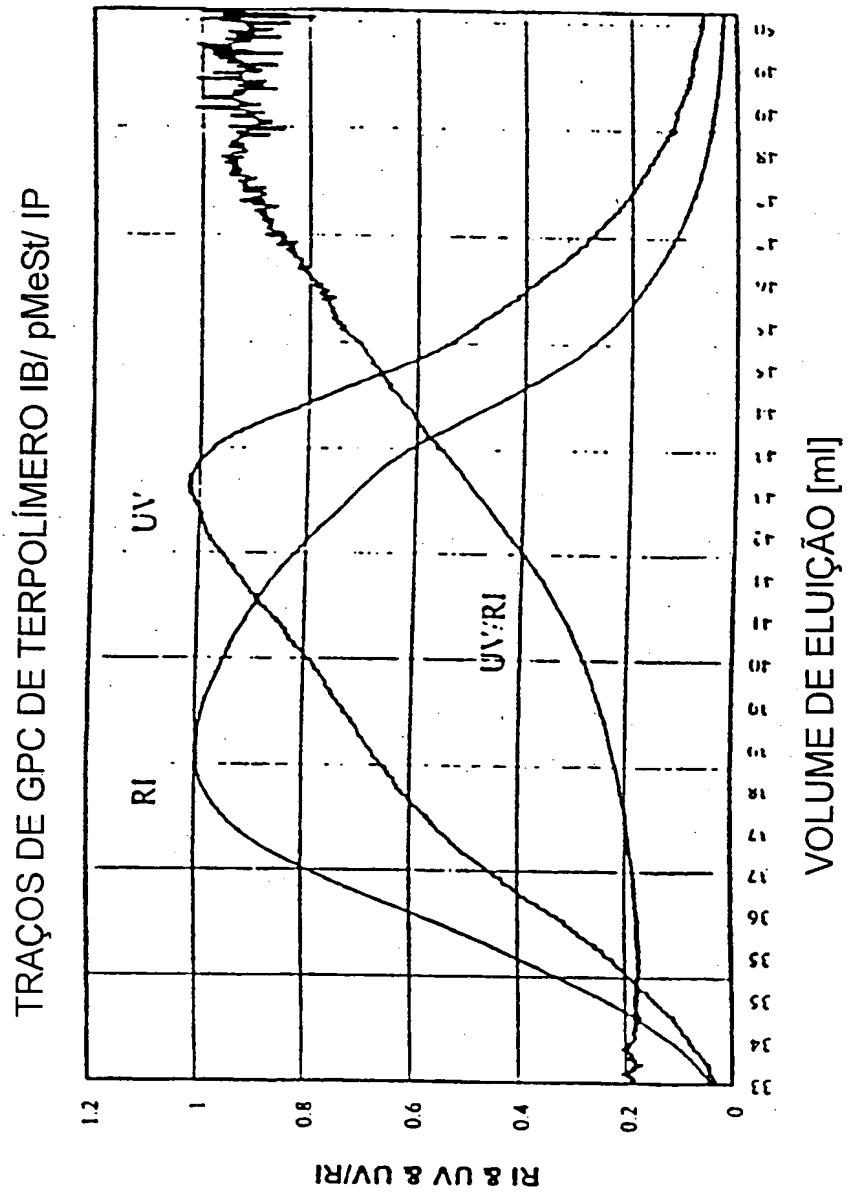


FIG. 2

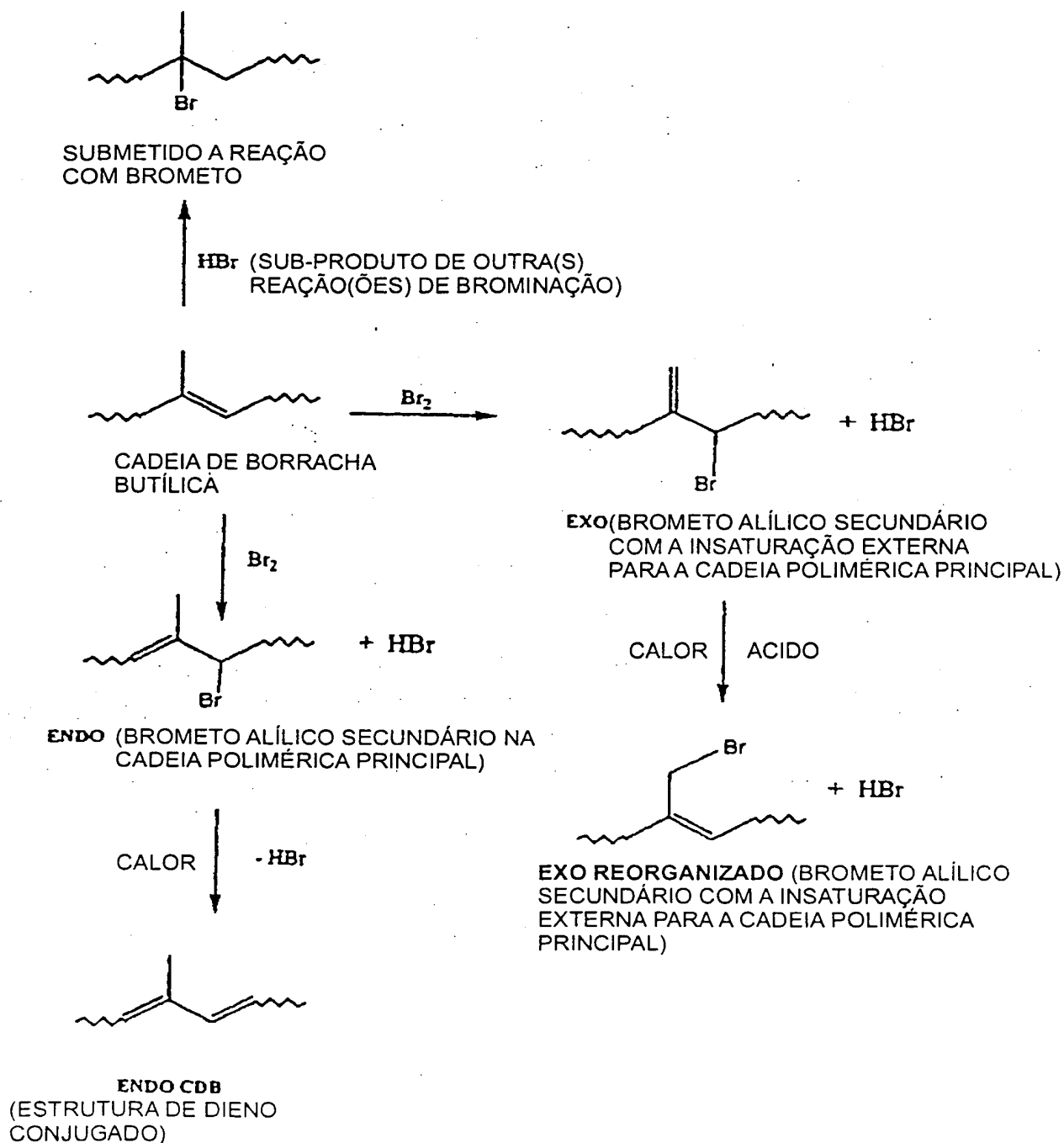
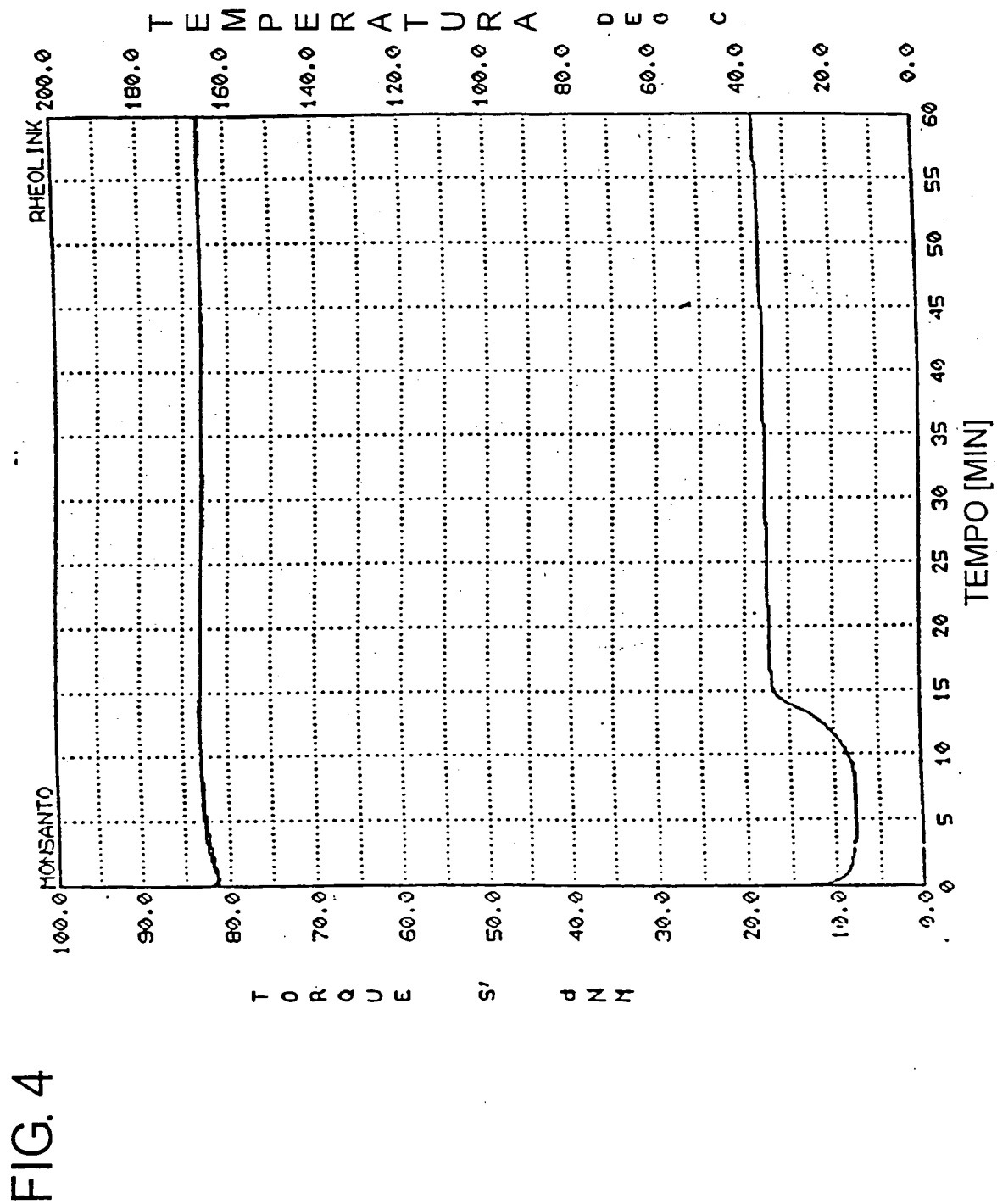
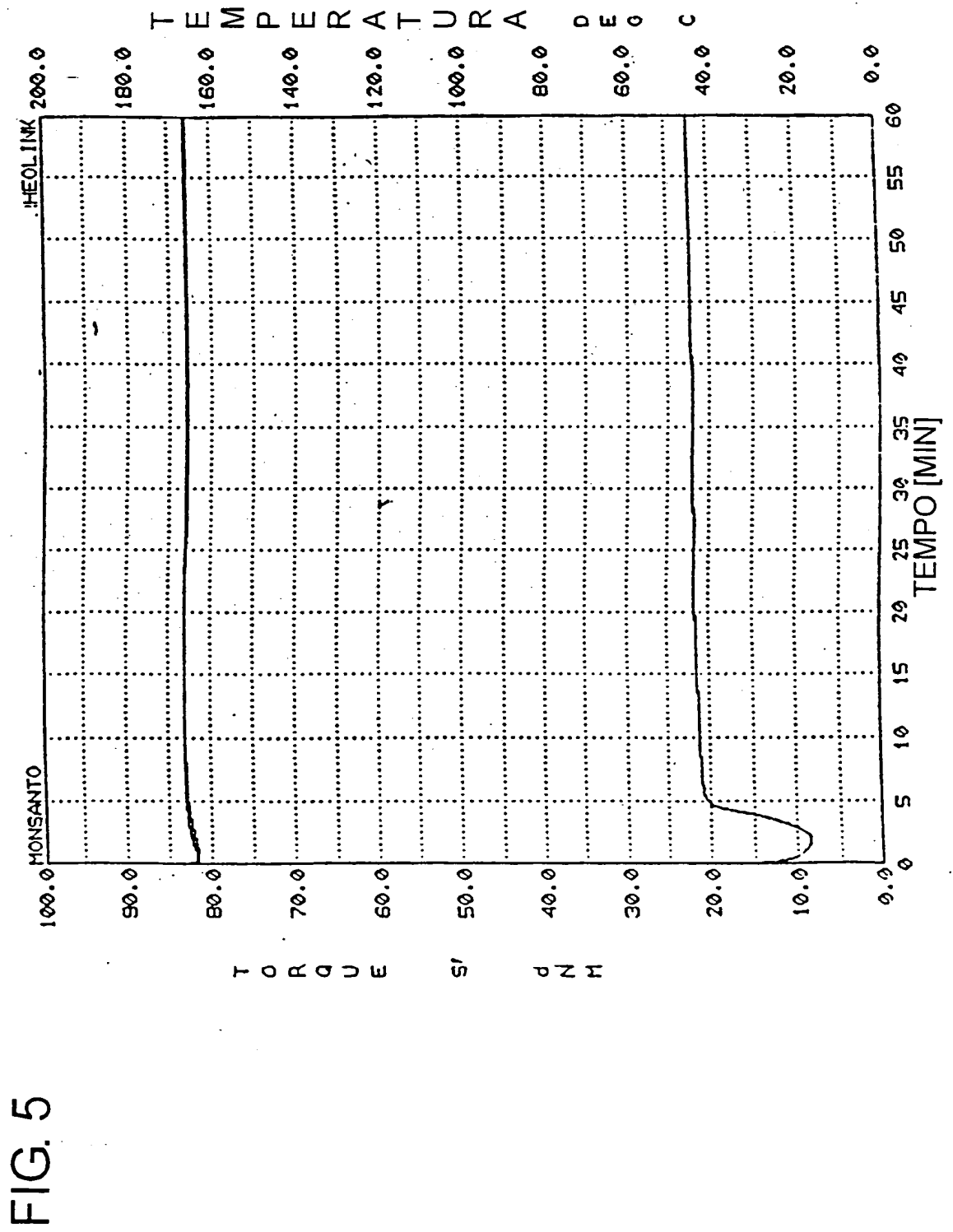


FIG. 3





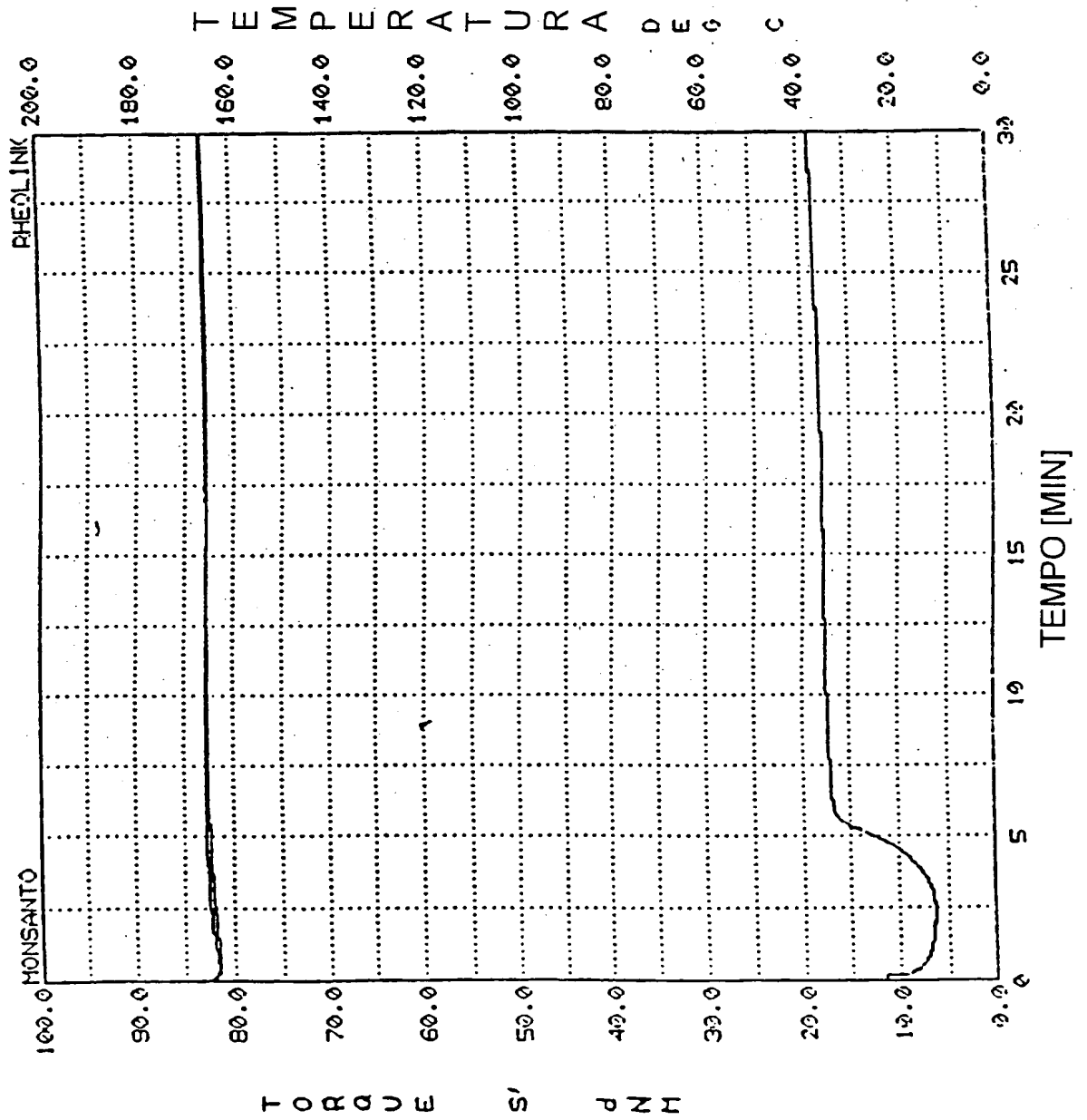
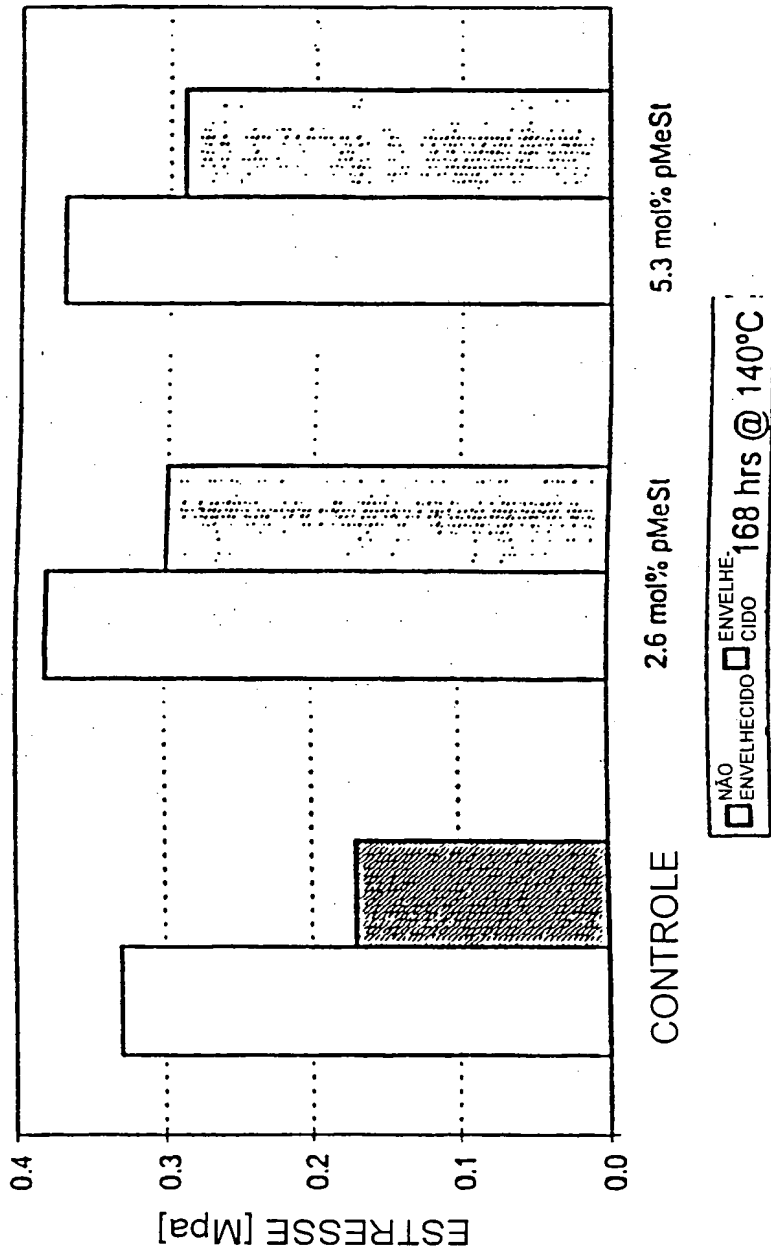


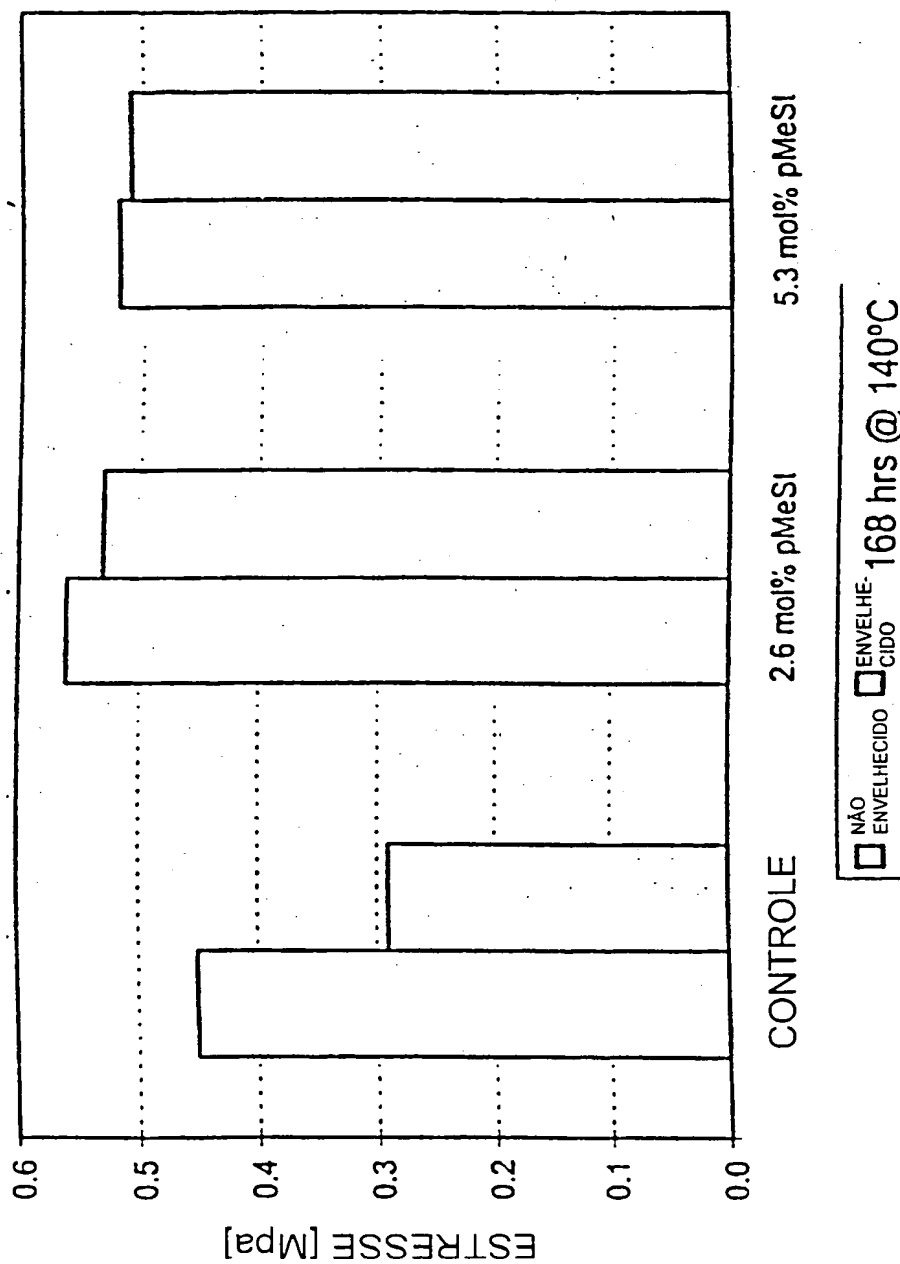
FIG. 7

ENVELHECIMENTO POR AR QUENTE DE TERMOPOLÍMERO DE IB/IP/p-MeSt
BROMADO, MÓDULO A 100 %



ENVELHECIMENTO POR AR QUENTE DE TERMOPOLÍMERO DE IB/IP/p-MeSt
BROMADO 95 PHR de zNo, 1 PHR de sTh, MÓDULO A 300 %)

FIG. 8



RESUMO

Patente de Invenção: "**PROCESSO PARA MELHORAR A RESISTÊNCIA AO CALOR DE UM POLÍMERO, POLÍMERO E TERPOLÍMERO DE BUTILA HALOGENADO E PRODUTO DE BORRACHA CURADA**".

5 A presente invenção refere-se a um processo para melhorar a resistência ao calor de um polímero, bem como a um polímero e terpolímero de butila halogenado que tem as propriedades melhoradas, o dito polímero de butila derivado de uma mistura de monômero que compreende um monômero de C₄ a C₈ monoolefina, um monômero de C₄ a C₁₄ multiolefina e
10 um monômero estirênico com um sistema catalisador para produzir o polímero de butila. As propriedades melhoradas incluem cura mais rápida, torque máximo superior, torque delta superior, módulo em relação ao tempo relativamente estável, propriedades de envelhecimento em ar quente melhoradas e propriedades de flexão envelhecida melhoradas. Acredita-se
15 que estas propriedades melhoradas resultem de interação direta entre os grupamentos estirênicos na estrutura polimérica com um agente de reticulação adicionado para vulcanizar a borracha de butila halogenada.

 Além disso, a presente invenção refere-se a um produto de borracha curada compreendendo o dito terpolímero de butila halogenado.