



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

(21) **PI0821956-7 A2**

(22) Data de Depósito: 28/12/2008
(43) Data da Publicação: 30/08/2011
(RPI 2121)



* B R P I 0 8 2 1 9 5 6 A 2 *

(51) *Int.Cl.:*
C08F 8/00
C08F 8/06
C08L 55/02
C08F 279/02

(54) Título: **POLÍMEROS FUNCIONALIZADOS DE HIDROXIARILA**

(30) Prioridade Unionista: 28/12/2007 US 61/017,278, 18/07/2008 US 61/082,181, 31/10/2008 US 61/110,107, 14/05/2008 US 61/127,586, 28/12/2007 US 61/017,278, 18/07/2008 US 61/082,181, 14/05/2008 US 61/127,586, 28/12/2007 US 61/017,278, 31/10/2008 US 61/110,107, 14/05/2008 US 61/127,586, 14/05/2008 US 61/127,586, 14/05/2008 US 61/127,586

(73) Titular(es): Bridgestone Corporation

(72) Inventor(es): Dennis R. Brumbaugh, Jason Poulton, Xiao-Dong Pan, Yuan-Yong Yan, Zengquan Qin

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT US2008088384 de 28/12/2008

(87) Publicação Internacional: WO 2009/086490 de 09/07/2009

(57) Resumo: POLÍMEROS FUNCIONALIZADOS E INICIADORES PARA FAZER OS MESMOS Um polímero inclui em uma extremidade um radical de amina cíclica ligada ao polímero através de um átomo de nitrogênio de anel. O polímero pode ser fornecido utilizando uma versão litiada da amina cíclica para iniciar polimerização de um ou mais monômeros etilenicamente insaturados. O polímero pode ser utilizado na produção em uma variedade de vulcanizados.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "POLÍMEROS
FUNCIONALIZADOS DE HIDROXIARILA".

INFORMAÇÃO ANTECEDENTE

O desempenho de tração é aquele dos critérios de avaliação primários para bandas de rodagem de pneu, e desempenho sobre superfícies úmidas tal como neve e gelo é um fator importante nesta avaliação.

A deformação de borracha de banda de rodagem induzida pela aspereza da superfície da estrada, taxa de drenagem de água entre a banda de rodagem e a superfície da estrada, e possíveis interações adesivas na interface entre a banda de rodagem e a estrada são alguns dos fatores complexos, inter-relacionados que complicam o tipo de entendimento mecanístico quantitativo necessário para formular os compostos de banda de rodagem. Para também melhorar o desempenho do pneu, aqueles envolvidos na fabricação e desígnio da banda de rodagem continuam a investigar numerosos fatores que afetam a tração úmida.

Os artigos de borracha tais como bandas de rodagem de pneu são feitos de composições elastoméricas que contêm um ou mais materiais de reforço; veja, por exemplo, *The Vanderbilt Borracha Handbook*, 13^a ed. (1990), pp. 603-04. O primeiro material comumente usado como uma carga foi o negro de fumo, que concede boas propriedades de reforço e excelente resistência ao uso para composições de borracha. Entretanto, as formulações contendo negro de fumo geralmente sofrem resistência à rolagem aumentada que se correlaciona com um aumento na histerese e formação de calor durante a operação do pneu, propriedades que necessitam ser minimizadas para aumentar a eficiência do combustível do veículo a motor.

A histerese aumentada resultante do uso de negro de fumo pode ser um pouco neutralizada reduzindo-se a quantidade (isto é, volume) de e/ou aumentando o tamanho de partícula das partículas de negro de fumo, porém os riscos de deterioração nas propriedades de reforço e resistência ao desgaste limitam a extensão na qual essas rotinas podem ser seguidas.

Ao longo das últimas décadas, o uso de sílica amorfa e variantes tratadas das mesmas, tanto sozinha quanto em combinação com negro de

fumo tem crescido significativamente. O uso de cargas de sílica pode resultar em pneus com resistência à rolagem reduzida, tração aumentada sobre as superfícies úmidas, e outras propriedades realçadas.

A despeito do desempenho excelente das bandas de rodagem empregando sílica e negro de fumo como cargas de reforço, demandas de desempenho e reguladoras cada vez mais exigentes têm levado às investigações contínuas de cargas alternativas. Os exemplos de tais cargas não convencionais incluem hidróxido de alumínio (veja, por exemplo, Patentes dos Estados Unidos n^{os} 6.242.522 e 6.489.389 bem como H. Mouri e outros, "Improved Tire Wet Traction Through the Use of Mineral Fillers", *Rubber Chem. e Tech.*, vol. 72, pp. 960-68 (1999)); óxidos de metal tendo densidades muito elevadas (veja, Patente dos Estados Unidos n^o 6.734.235); partículas magnetizáveis tais como óxido de ferro ou ferrita de estrôncio usadas na fabricação de paredes laterais de pneu (veja, Patente dos Estados Unidos n^o 6.476.110); partículas macroscópicas (por exemplo, 10-5000 µm de diâmetro médio) de minerais duros tais como alumina, CaCO₃, e quartzo (veja, Patente dos Estados Unidos n^o 5.066.702); pedra-pomes contendo SiO₂ (Publicação dos Estados Unidos n^o 2004/0242750 A1); partículas de ZnO de submicron (veja, Patente dos Estados Unidos n^o 6.972.307); e ZnSO₄, BaSO₄ e/ou TiO₂ de micron escala (veja, Patente dos Estados Unidos n^o 6.852.785). Mais geralmente, as cargas potencialmente úteis são meramente ligadas entre si no formato de lista; veja, por exemplo, Patentes dos Estados Unidos n^{os} 4.255.296 e 4.468.496. Outros materiais de carga não convencionais incluem argilas e óxidos complexos.

Recentemente, a substituição de alguns ou todos os tipos mais comuns de cargas particuladas com óxidos inorgânicos tais como óxido férrico, óxido ferroso, óxido de alumínio, etc., foi mostrada fornecer vulcanizados com propriedades de tração úmida superior; veja, por exemplo, Publicação U.S. n^o 2008/0161467).

O realce da dispersão de carga(s) de reforço em todo o elastômero(s) pode melhorar a capacidade de processar e certas propriedades físicas. Esforços neste respeito incluem mistura em alta temperatura na pre-

sença de promotores seletivamente reativos, oxidação de superfície de materiais de composição, enxertia de superfície, e modificação química do polímero (s).

5 A modificação química de polímeros geralmente ocorre em um terminal. A Modificação química no terminal pode ocorrer por reação de um polímero terminalmente ativo, isto é, vivo (isto é, iniciado anionicamente) ou pseudovivo com um agente de terminação funcional. A modificação no terminal também pode ser fornecida por meio de um iniciador funcional, no isolamento ou em combinação com a terminação funcional. Os iniciadores funcionais tipicamente são compostos de organólítio que adicionalmente incluem outras funcionalidades, tipicamente funcionalidade que inclui um átomo de nitrogênio. Infelizmente, os iniciadores funcionais geralmente têm solubilidade relativamente fraca em solventes de hidrocarboneto do tipo comumente usado em polimerizações aniônicas e não podem manter a propagação de terminais vivos bem como iniciadores de alquil lítio mais comuns tais como butil lítio; ambas as características negativamente impactam a taxa de polimerização e eficiência.

Os polímeros incorporando 3,4-di-hidroxifenilalanina (DOPA) foram sintetizados por algum tempo, geralmente para aplicações adesivas; veja, por exemplo, Patente dos Estados Unidos nº 4.908.404. Por que esses polímeros podem ser caros e difíceis de produzir, os então chamados polímeros de volume se aproximando do que desempenho foram procurados; veja Westwood e outros, "Simplified Polymer Mimics of Cross-Linking Adhesive Proteins," *Macromoléculas* 2007, 40, 3960-64. Entretanto, a etapa de desproteção utilizada pela abordagem anterior não pode ser usada quando o polímero contém insaturação etilênica.

SUMÁRIO

Os vulcanizados com propriedades desejáveis podem ser obtidos de compostos empregando polímeros que incluem funcionalidades de arila contendo grupo hidroxila. Tais polímeros realçam a interatividade com ambas as cargas convencionais e não convencionais.

Em um aspecto é fornecido um método de preparar um polímero

funcional que inclui um ou mais tipos de polieno mero e pelo menos uma unidade funcionalizante que inclui um grupo arila tendo pelo menos um substituinte OR diretamente ligado em que R é um grupo de proteção hidrolisável. Em uma solução que inclui um composto iniciante e um ou mais tipos de monômeros etilenicamente insaturados que incluem pelo menos um tipo de polieno, o composto iniciante é permitido anionicamente iniciar a polimerização dos monômeros a fim de fornecer um polímero carbaniônico. Opcionalmente, o polímero carbaniônico pode ser reagido com um composto de terminação. A unidade funcionalizante(s) resulta de (ist é, e/são radical(s) de) pelo menos um dentre composto iniciante, o monômero(s), e o composto de terminação opcional.

O método pode incluir uma etapa de reação adicional na qual o grupo de proteção R é hidrolisado a fim de fornecer um grupo arila tendo pelo menos um grupo hidroxila diretamente ligado. Esta etapa adicional pode ser a reação do polímero carbaniônico com um composto de terminação(s).

O grupo arila da unidade funcionalizante pode incluir pelo menos dois grupos OR diretamente ligados. Também ou alternativamente, a unidade funcionalizante pode incluir um segundo grupo arila, particularmente quando a unidade é derivada de um composto de terminação.

Os compostos iniciantes que podem fornecer a unidade funcionalizante incluem aqueles tendo a fórmula geral



em que M é um átomo de metal de álcali; R^1 é um grupo arila substituído ou não substituído tendo pelo menos um grupo substituinte OR^2 em que cada R^2 é um grupo R que também é não reativo para M; Z é uma ligação simples ou um grupo alquilenos substituído ou não substituído (acíclico ou cíclico) ou arileno; e Q é um grupo ligado a M através de um átomo de C, N ou Sn. O grupo arila R^1 pode incluir um anel aromático único (grupo fenila) ou dois ou mais anéis aromáticos fundidos. A iniciação com este tipo de iniciador funcional pode resultar em uma macromolécula que inclui pelo menos uma cadeia de polímero tendo funcionalidade terminal definida pela fórmula geral



ou um polímero funcionalizado definido pela fórmula geral



em que R^3 é um grupo arila substituído ou não substituído que inclui pelo menos um grupo substituinte OR^4 (com R^4 sendo H ou R); Z é definido como
 5 acima; Q' é o radical de Q, isto é, o resíduo de uma porção iniciante ligada à cadeia de polímero através de um átomo de C, N ou Sn; π é a cadeia de polímero; e κ é um átomo de hidrogênio ou um radical contendo grupo funcional gerado por reação do polímero com um composto de terminação. Em que mais do que um grupo OR^4 está presente, cada pode estar no mesmo
 10 anel ou em anel diferente e, em certas modalidades, pelo menos dois substituintes OR^4 podem estar adjacentes.

Em que a unidade funcionalizante resulta de um monômero, o monômero pode incluir um grupo arila, preferivelmente um grupo fenila, que tenha pelo menos um grupo OR diretamente ligado. O polímero resultante
 15 pode incluir múltiplos meros resultantes da incorporação de alcenos (unidades A) e pelo menos três meros do tipo exatamente descrito (unidades B) que podem estar não adjacentes ou podem constituir um bloco dentro do polímero. Se um bloco de unidades B está presente, pode estar relativamente próximo a um terminal do polímero, isto é, não mais do que seis, quatro
 20 ou dois átomos de cadeia de polímero de uma unidade terminal. Em outras modalidades, uma ou mais unidades B podem ser incorporadas no polímero, tipicamente após a polimerização dos outros monômeros ter sido concluída, opcionalmente seguido por reação com um composto que opcionalmente pode fornecer funcionalidade terminal adicional ao polímero. (Este composto
 25 não necessita ser um tipo capaz de fornecer a funcionalidade específica mostrada abaixo na fórmula (IV) e, ao invés pode fornecer qualquer de uma variedade de funcionalidades incluindo entre outras coisas aquelas contendo um ou mais heteroátomos).

Em que a unidade funcionalizante resulta da reação do polímero
 30 carbaniônico com um composto de terminação, cuja funcionalidade pode ter a fórmula geral



em que Z' é uma ligação simples ou um grupo alquileo; R³ é definido como acima; R⁶ é H, um grupo arila substituído ou não substituído que opcionalmente pode incluir um ou mais grupos substituintes OR⁴, R', ou JR' em que J é O, S, ou -NR' (com cada R' independentemente sendo um grupo arila substituído ou não substituído); e Q'' é o resíduo de uma funcionalidade que é reativa com polímeros carbaniônicos, porém que sozinho é não reativo para tais polímeros. O grupo arila R³ pode incluir um anel aromático único (grupo fenila) ou dois ou mais anéis aromáticos fundidos, e os grupos OR⁴ podem estar no mesmo anel ou em anéis diferentes do grupo arila embora, em certas modalidades, os substituintes OR⁴ vantajosamente possam estar adjacentes. Adicionalmente, R⁶ e uma porção de R³ podem estar ligados para que, juntamente com um ou mais átomos do grupo Q'' ao qual eles estão ligados (e opcionalmente Z'), eles formem um anel que é ligado a ou fundido com o grupo arila R³; exemplos incluem qualquer de uma variedade de estruturas como flavona e antrona que têm um ou mais grupos substituintes OR⁴ em pelo menos um dos grupos arila. (Isto é descrito em mais detalhes abaixo com relação a fórmula (IVb)).

Em uma variação do método anterior, uma unidade funcionalizante similar pode resultar da reação de um composto de terminação do tipo exatamente descrito com outros tipos de polímeros terminalmente reativos, por exemplo, um polímero pseudovivo.

Em certas modalidades, o polieno(s) pode ser dienos conjugados. Nessas e outras modalidades, o polímero também pode incluir vinilas aromáticas meros que preferivelmente são incorporadas substancialmente aleatoriamente com o dieno mero conjugado ao longo da cadeia de polímero.

Em cada um dos anteriores, o polímero pode ser substancialmente linear. Em certas modalidades, o polímero substancialmente linear pode incluir como uma porção terminal o radical de um composto que inclui pelo menos um grupo arila tendo um ou mais grupos substituintes que po-

dem ser hidrolisados para grupos hidroxilas.

As composições que incluem cargas particuladas e polímeros do tipo descrito acima também são fornecidas, uma vez que são métodos de fornecer e usar tais composições. Também fornecidos são vulcanizados feitos de tais composições carregadas. Em alguns ou em todos, o polímero pode interagir com cargas particuladas incluindo negro de fumo e sílica bem como, vantajosamente, cargas não convencionais tais como óxidos e hidróxidos inorgânicos, argilas e similares.

Outros aspectos da presente invenção serão evidentes para o técnico ordinariamente versado a partir da descrição de várias modalidades que seguem. Nesta descrição, as seguintes definições se aplicam completamente a menos que o texto circundante explicitamente indique uma intenção contrária:

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

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

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

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

"interpolímero aleatório" significa um interpolímero tendo unidades meros derivadas de cada tipo de monômero constituinte incorporado de uma maneira essencialmente de não repetição e sendo substancialmente livre de blocos, isto é, segmentos de três ou mais do mesmo mero;

"polímero reativo" significa um polímero tendo pelo menos um sítio que, por causa da presença de um iniciador ou catalisador associado, facilmente reage com outras moléculas, com o termo sendo inclusive dentre outras coisas polímeros pseudovivos e carbaniônicos;

"composição catalisadora" é um termo geral que abrange uma mistura simples de ingredientes, um complexo de vários ingredientes que é causado por forças físicas ou químicas de atração, um produto de reação química de alguns ou todos os ingredientes, ou uma combinação dos anteriores, o resultado do qual é uma composição exibindo atividade catalítica com respeito a um ou mais monômeros do tipo apropriado;

"viscosidade de goma Mooney" é a viscosidade de Mooney de um polímero não curado antes da adição de qualquer carga(s);

"viscosidade de composto Mooney" é a viscosidade de Mooney de uma composição que inclui, entre outras coisas, um polímero não curado ou parcialmente curado e carga particulada (s);

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

"diretamente ligado" significa covalentemente ligado com nenhum grupo ou átomo intermediário;

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

"polidieno" significa um polímero que inclui unidades meros de um ou mais dienos;

"phr" significa partes em peso (pbw) por 100 pbw de borracha;

"ânion de não coordenação" significa um anion estericamente volumoso que não forma ligações coordenadas com o centro ativo de um sistema catalisador devido ao impedimento estérico;

"precursor de ânion de não coordenação" significa um composto que é capaz de formar um ânion de não coordenação sob condições de reação;

"radical" significa a porção de uma molécula que permanece após reagir com outra molécula, independente se qualquer átomo está ganho ou perdido como um resultado da reação;

"grupo arila" significa um grupo fenila ou um radical aromático

policíclico;

"terminal" significa uma extremidade de uma cadeia polimérica;

e

"porção terminal" significa um grupo ou funcionalidade localizada em um terminal.

Em todo este documento, todos os valores dados na forma de porcentagens são porcentagens em peso a menos que o texto circundante explicitamente indique uma intenção contrária. As porções relevantes de qualquer publicação de patente ou patente mencionada são incorporadas aqui por referência.

DESCRIÇÃO DETALHADA DAS MODALIDADES PREFERIDAS

Como evidente a partir do sumário anterior, o método pode envolver qualquer de uma variedade de possíveis trocas ou combinações dos mesmos, e o polímero resultante pode ser caracterizado em uma variedade de modos. Geralmente, o polímero inclui mero derivado de um ou mais polienos, particularmente dienos, e funcionalidade terminal definida por qualquer uma ou ambas as fórmulas (II) e (IV) e/ou uma ou mais das unidades mero B descritas acima. Em pelo menos certas modalidades, o polímero também pode incluir grupos aromáticos pendentes diretamente ligados.

Os seguintes descrevem a produção e uso de um polímero que inclui múltiplas unidades mer A, isto é, unidades de alceno; opcionalmente, múltiplas unidades meros C, isto é, unidades que incluem um grupo arila pendente, particularmente um grupo fenila, e, em que pelo menos alguma da funcionalização desejada deve ser derivada de monômeros funcionais, pelo menos um mero B, isto é, uma unidade que inclui um grupo arila pendente, preferivelmente fenila, com pelo menos um grupo OR diretamente ligado. Cada um dos meros A, B e C pode resultar da incorporação de monômeros etilenicamente insaturados.

O mero A tipicamente resulta da incorporação de polienos, particularmente trienos (por exemplo, mirceno) e dienos, particularmente C₄-C₁₂ dienos e ainda mais particularmente dienos conjugados tais como 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-etil-

1,3-butadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, isopreno, 4-metil-1,3-pentadieno, 2,4-hexadieno, e similar. Alguns ou todos meros A podem ser derivados de um ou mais tipos de dienos, particularmente um ou mais tipos de dienos conjugados, por exemplo, 1,3-butadieno. Em algumas
5 modalidades, essencialmente todos (isto é, pelo menos 95%) os polienos podem ser dienos, particularmente dienos conjugados.

Os polienos podem se incorporar em cadeias poliméricas em mais do que um modo. Especialmente para aplicações de banda de rodagem de pneu, controlar esta maneira de incorporação pode ser desejável.
10 Uma cadeia de polímero com uma 1,2-microestrutura total, dada como uma porcentagem numérica com base no número total de unidades de polieno, de ~10 a ~80%, opcionalmente de ~25 a ~65%, pode ser desejável para certas aplicações de uso final. Um polímero que tem uma 1,2-microestrutura total de não mais do que ~50%, preferivelmente não mais do que ~45%,
15 mais preferivelmente não mais do que ~40%, ainda mais preferivelmente não mais do que ~35%, e mais preferivelmente não mais do que ~30%, com base no teor de polieno total, é considerado ser substancialmente linear. Para certas aplicações de uso final, manter o teor de 1,2-ligações ainda mais baixo, por exemplo, a menos do que cerca de 7%, menos do que 5%, menos
20 do que 2%, ou menos do que 1%, pode ser desejável.

Dependendo do uso final pretendido, uma ou mais das cadeias de polímero podem incluir grupos aromáticos pendentos, que podem ser fornecidos por mero C, isto é, mero derivado de vinilas aromáticas, particularmente as C₈-C₂₀ vinilas aromáticas tais como, por exemplo, estireno, estireno de α -metila, estireno de p-metila, os toluenos de vinila, e os naftalenos de
25 vinila. Quando usado em conjunto com um ou mais polienos, mero C pode constituir de ~1 a ~50%, de ~10 a ~45%, ou de ~20 a ~40% da cadeia de polímero; microestrutura aleatória pode fornecer benefício particular em algumas aplicações de uso final tais como, por exemplo, composições de borracha usadas na fabricação de bandas de rodagem de pneu. Em que um
30 interpolímero de bloco é desejado, as unidades C podem constituir de ~1 a ~90%, geralmente de ~2 a ~80%, comumente de ~3 a ~75%, e tipicamente

~5 a ~70% da cadeia de polímero. (Neste parágrafo, todas as porcentagens são porcentagens em mole).

Os interpolímeros exemplares incluem aqueles nos quais um ou mais dienos conjugados são usados para fornecer as unidades A, isto é, polidienos; entre esses, 1,3-butadieno pode ser um de vários ou o único polidieno empregado. Em que unidades C são desejadas, elas podem ser fornecidas de estireno a fim de fornecer, por exemplo, SBR. Em cada um dos tipos anteriores de interpolímeros exemplares, uma ou mais unidades B também podem ser incorporadas.

As unidades B incluem um grupo arila pendente que inclui um ou mais grupos hidroxila diretamente ligados. Porque os átomos H dos grupos hidroxilas são ativos e podem interferir com certos processos de polimerização, a uma ou mais unidades B tipicamente são fornecidas de compostos que incluem grupos R, isto é, grupos que são não reativos nos tipos de condições utilizadas quando polimerizando os monômeros etilênicamente insaturados, porém que posteriormente podem ser removidos, tipicamente por hidrólise ou reação similar, para fornecer os grupos hidroxila desejados. O(s) tipo(s) particular(es) de grupo(s) de proteção empregado não devem interferir com o processo de polimerização, e os processos de desproteção empregados para fornecer grupos hidroxila não devem destruir ou de outro modo reagir com a insaturação etilênica no polímero resultante da presença de unidades A. Uma classe não limitante de grupos de proteção úteis são grupos trialkilsilóxi, que podem ser fornecidos reagindo-se grupos hidroxila com um haleto de trialkilsilila. Ao mesmo tempo em que os seguintes exemplos empregam grupo terc-butildimetilsiloxila, outros tais como acetal, éter de terc-butila, éter de 2-metoxietóxi, e similar também pode ser usados.

Vários grupos OR no grupo arila, tipicamente fenila, de cada unidade B não necessitam ser iguais, em que o número for o mesmo, os grupos OR não necessitam estar na mesma(s) posição(s) nestes anéis. Ao usar um grupo fenila como um grupo arila representativo, relativo ao ponto de ligação do grupo fenila à cadeia de polímero, um único grupo OR pode estar localizado orto, meta, ou para no anel de fenila, ao mesmo tempo em que

múltiplos grupos OR podem ser fornecidos 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-, 3,5-, 3,6-, 2,3,4-, 2,3,5-, etc., no anel de fenila.

As unidades B tipicamente são fornecidas de compostos aromáticos de vinila que incluem um ou mais grupos de proteção de hidroxila diretamente presos aos seus anéis de arila, tipicamente fenila. Tais compostos podem ser representados por uma fórmula geral



em que R^1 é definido como acima e que aqui pode incluir de 1 a 5 inclusive ou grupos com cada R independentemente sendo o tipo de grupo de proteção descrito acima. (Embora cada R não necessite ser idêntico, facilidade e simplicidade tipicamente resultam em um tipo único de porção R sendo usado em um determinado composto). Os grupos OR podem ser substituintes do mesmo anel de R^1 ou podem ser substituintes de diferentes anéis e, em que R^1 contém três ou mais grupos OR, dois deles podem ser substituintes de um anel com o outro (s) sendo substituinte(s) de outro anel(s). Em uma modalidade, dois grupos OR podem estar nas posições 3 e 4 do mesmo anel no grupo arila, preferivelmente um grupo fenila. Em que R^1 é diferente de um grupo fenila e inclui mais do que um grupo OR e em que os grupos OR estão em mais do que um anel, pelo menos dois dos grupos OR preferivelmente estão bastante próximos, isto é, diretamente ligados aos átomos de anel C que são separados por não mais do que 4, preferivelmente 3, e ainda mais preferivelmente 2, outros átomos de anel. Muitos destes compostos vantajosamente são solúveis nestes tipos de solventes orgânicos apresentados abaixo.

Quando um ou mais compostos como a fórmula (V) é polimerizado, ele fornece a unidade(s) B, após o que cada uma das porções R pode ser hidrolisada a fim de fornecer grupos hidroxila fenólicos.

O número de unidades B tipicamente é pequeno relativo ao número de unidades A e, se presente, unidades C; um número relativamente pequeno de unidades B foi constatado fornecer um nível satisfatório de propriedades desejadas, com outras melhorias nestas propriedades não necessariamente sendo proporcionais ao número de unidades B presentes. Este

número relativamente pequeno pode ser expresso de vários modos. Por exemplo, o percentual em peso do polímero final atribuível às unidades B comumente é menos do que 2%, mais comumente de ~0,1 a ~1,5%, e tipicamente de ~0,2 a ~1,0%. O percentual de mero B relativo ao número total de mero no polímero comumente é menos do que 1%, mais comumente de ~0,01 a ~0,75%, e tipicamente de ~0,05 a ~0,5%. O número total de unidades B em um determinado polímero geralmente é de 1 a várias dezenas, comumente de 1 a 12, mais comumente de 1 a 10, e mais comumente de 1 a 5.

As unidades B podem ser separadas uma da outra, ou duas ou mais unidades B podem ser contíguas ao longo da cadeia de polímero. (Ao mesmo tempo em que o técnico ordinariamente versado entende como sintetizar interpolímeros randômicos e de bloco, cada é descrito em alguns detalhes abaixo). Além disso, as unidades B podem ser incorporadas próximas do início da polimerização, próximas do fim da polimerização, ou em qualquer um ou mais pontos intermediários; nas duas primeiras das possibilidades anteriores, uma unidade B pode ser fornecida em 6 átomos de cadeia de, em 2 unidades de, adjacentes a um terminal do polímero, ou como uma unidade de terminal, ou sozinha ou como parte de um bloco.

Os tipos anteriores de polímeros podem ser feitos por polimerização de emulsão ou polimerização de solução, com o último proporcionando maior controle com respeito a tais propriedades como aleatoriedade, microestrutura, etc. As polimerizações de solução foram realizadas durante muitas décadas, desse modo os aspectos gerais desta são conhecidos pelo técnico ordinariamente versado, desse modo somente certos aspectos gerais são fornecidos aqui para conveniência de referência.

Ambos os solventes polares, tais como THF, e solventes não polares podem ser empregados nas polimerizações de solução, com o último tipo sendo mais comum na prática industrial. Os exemplos de solventes não polares incluem vários C₅-C₁₂ alcanos cíclicos e acíclicos bem como seus derivados alquilados, certos compostos aromáticos líquidos, e misturas dos mesmos. O técnico ordinariamente versado está ciente de outras combina-

ções e opções de solvente úteis.

Dependendo da natureza do polímero desejado, as condições particulares da polimerização de solução podem variar significativamente. Na descrição que segue, as polimerizações vivas são descritas primeiro seguido
 5 por uma descrição de polimerizações pseudovivas. Após essas descrições, o processamento e a funcionalização opcionais de polímeros então feitos, são descritos.

A polimerização de solução tipicamente envolve um iniciador. Os iniciadores exemplares incluem os compostos de organólítio, particularmente
 10 compostos de alquil lítio. Os exemplos de iniciadores de organólítio incluem compostos de *N*-lítio-hexametilenoimina; *n*-butil lítio; lítio de tributilestanho; dialquilaminolítio tais como dimetilaminolítio, dietilaminolítio, dipropilaminolítio, dibutilaminolítio e similar; compostos de dialquilaminoalquil lítio tais como dietilaminopropil lítio; e aqueles compostos de lítio de estanila de trialquila
 15 envolvendo grupos C₁-C₁₂, preferivelmente C₁-C₄, alquilas.

Os multi-iniciadores funcionais, isto é, iniciadores capazes de formar polímeros com mais do que uma extremidade viva, também podem ser usados. Os exemplos de multi-iniciadores funcionais incluem, porém não estão limitados a, 1,4-dilitiobutano, 1,10-dilitiodecano, 1,20-dilitioeicosano,
 20 1,4-dilitiobenzeno, 1,4-dilitioaftaleno, 1,10-dilitioantraceno, 1,2-dilitio-1,2-difeniletano, 1,3,5-trilitiopentano, 1,5,15-trilitioeicosano, 1,3,5-trilitiociclohexano, 1,3,5,8-tetralitiodecano, 1,5,10,20-tetralitioeicosano, 1,2,4,6-tetralitio-ciclohexano, e 4,4'-dilitiobifenila.

Além dos iniciadores de organólítio, os então chamados iniciadores
 25 funcionalizados também podem ser úteis. Esses ficam incorporados na cadeia de polímero, desse modo fornecendo um grupo funcional na extremidade iniciada da cadeia. Os exemplos de tais materiais incluem tioacetais de arila litiados (veja, por exemplo, Patente dos Estados Unidos nº 7.153.919) e os produtos de reação dos compostos de organólítio e, por exemplo, compostos orgânicos contendo N tal como aldiminas substituídas, cetiminas, a-
 30 minas secundárias, etc., opcionalmente pré-reagidos com um composto tal como benzeno de di-isopropenila (veja, por exemplo, Patentes dos Estados

Unidos nºs 5.153.159 e 5.567.815). O uso de um iniciador contendo o átomo N tal como, por exemplo, HMI litiado, pode também realçar a interatividade entre as cadeias de polímeros e partículas de negro de fumo. Muitos desses iniciadores funcionais são pobremente solúveis em muitos dos solventes
5 apresentados acima, particularmente aqueles solventes que são relativamente não polares.

Em contraposição, muitos compostos incluídos na fórmula (I) exibem solubilidade aceitável nos tipos de líquidos orgânicos comumente empregados como solventes nas polimerizações de solução. Os compostos
10 incluídos nesta fórmula aqui em seguida são referidos como iniciadores contendo R^1 .

O grupo arila dos iniciadores contendo R^1 pode ser um grupo fenila ou dois ou mais anéis aromáticos fundidos. Em que o grupo arila R^1 inclui mais do que um grupo OR^2 (com cada R^2 sendo um grupo R que é não
15 reativo para M), os grupos OR^2 podem ser substituintes do mesmo anel ou anéis diferentes no grupo arila; em que o grupo arila contém três ou mais grupos OR^2 , dois deles podem ser substituintes de um anel com o outro(s) sendo substituinte(s) de outro anel (s). Em uma modalidade, dois grupos OR^2 podem estar nas posições 3 e 4 do mesmo anel do grupo arila, preferi-
20 velmente um grupo fenila. Em que R^1 é diferente de um grupo fenila e inclui mais do que um grupo OR^2 e em que os grupos OR^2 estão em mais do que um anel, pelo menos dois dos grupos OR^2 preferivelmente estão bastante próximos, isto é, diretamente ligados aos átomos de anel C que são separados por não mais do que 4, preferivelmente 3, e ainda mais preferivelmente
25 2, outros átomos de anel. Em que um grupo OR^2 único está presente em um grupo fenila, ele pode ser localizado em qualquer posição do anel, embora para de Z possa ser preferível para certas aplicações.

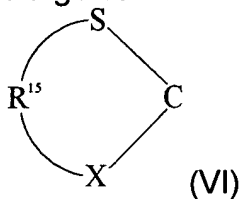
As porções R^2 do iniciador contendo R^1 garantem que nenhum átomo de hidrogênio ativo esteja presente no grupo arila R^1 . Tais átomos de
30 hidrogênio ativos interfeririam com a capacidade do iniciador contendo R^1 de anionicamente iniciar as polimerizações. A menos que uma porção R^2 particular constitua um grupo que é capaz de fornecer interatividade com carga

particulada, preferivelmente também é capaz de ser hidrolisado para um átomo de hidrogênio. Os grupos trialquilsilóxi são um exemplo não limitante do tipo de grupo que pode servir esses dois propósitos; tais grupos podem ser fornecidos reagindo-se os grupos hidroxila presos ao grupo arila R^1 com um haleto de trialquilsilila. Embora cada R^2 não necessite ser idêntico, facilidade e simplicidade tipicamente resultam em um tipo único de porção R^2 para um determinado iniciador contendo R^1 .

Quando o iniciador contendo R^1 inicia a polimerização, seus radicais formam uma extremidade de uma cadeia de polímero (veja, as fórmulas (II) e (III)). As porções R^2 deste radical tipicamente são hidrolisadas a fim de fornecer substituintes de hidroxila para o grupo R^3 das fórmulas (II) e (III). Este tipo de grupo R^3 foi constatado fornecer excelente interatividade com uma ampla variedade de cargas particuladas incluindo negro de fumo e sílica, bem como cargas não convencionais tais como óxidos inorgânicos e hidróxidos, argilas e similar.

No iniciador contendo R^1 , M é um átomo de metal de álcali (preferivelmente um átomo K, Na ou Li, mais preferivelmente um átomo Li), e Q é um grupo ligado a M através de um átomo de C, N ou Sn. Geralmente, Q não contém qualquer átomo de hidrogênio ativo que, quando apreciado pelo técnico ordinariamente versado, interfere com a eficácia do iniciador contendo R^1 . Os grupos Q potencialmente úteis são muito numerosos para uma listagem compreensiva, porém alguns exemplos não limitantes podem ser fornecidos; destes, o técnico ordinariamente versado pode prever numerosas outras alternativas.

Os tioacetais são um tipo de grupo Q potencialmente útil. Estas funcionalidades têm uma fórmula geral



em que R^{15} é um grupo C_2-C_{10} alquilenos, preferivelmente um grupo C_2-C_8 alquilenos, mais preferivelmente um grupo C_3-C_6 ; X é selecionado de S, O e NR¹⁶ em que R^{16} pode ser um grupo C_1-C_6 trialquilsilila, um grupo C_1-C_{20}

alquila, um grupo C₄-C₂₀ cicloalquila, um grupo C₆-C₂₀ arila com a condição de que qualquer dos seguintes possa estar preso: grupos C₁-C₁₀ alquils, grupos C₆-C₂₀ arila, grupos C₂-C₁₀ alquenila, grupos C₃-C₁₀ alquinilas não terminais, éteres, terc-aminas, fosfinas, sulfetos, sililas, e misturas dos mesmos. Uma espécie preferida inclui um átomo S como X e um grupo alquile-
5 no C₃ como R¹⁵, isto é, um 1,3-ditiano. Em certos aspectos, Q pode ser um grupo que inclui uma porção cíclica substituída por heteroátomo adaptada para se ligar a um átomo de metal de álcali, tal como Li. Para informação adicional, o leitor de interesse está voltado para a Patente dos Estados Uni-
10 dos nº 7.153.919.

Outros grupos Q potencialmente úteis incluem SnR⁷₂ em que cada R⁷ independentemente é um grupo hidrocarbila (por exemplo, alquila, cicloalquila, arila, aralquila, alcarila, etc.) ou, juntamente, formam um grupo cicloalquila, e NR⁸ em que R⁸ é um grupo hidrocarbila, particularmente um
15 grupo arila, C₃-C₈ cicloalquila, ou C₁-C₂₀ alquila; incluídos entre os últimos estão os compostos de cicloalquilenoiminoalquil lítio tais como aqueles descritos, por exemplo, nas Patente dos Estados Unidos nº 5.574.109. Também potencialmente útil como grupos Q são qualquer um de uma variedade de grupos alquila linear ou ramificada, exemplos não limitantes dos quais inclu-
20 em butila, pentila, hexila, heptila, octila, etc. Todos os iniciadores anteriores podem ser preparados de benzaldeídos substituídos por hidroxilas através de técnicas de síntese descritas em maiores detalhes nos exemplos que se-
guem.

Os compostos definidos pela fórmula (I) podem ser fornecidos
25 em uma variedade de modos, com a escolha de rotina sintética dependendo em grande parte da natureza particular de Q. Por exemplo, um composto com múltiplos grupos hidroxila presos a um grupo arila e pelo menos uma outra funcionalidade pode reagir, através de outra funcionalidade, com um composto a fim de fornecer um grupo Q; por conseguinte, o átomo(s) H do
30 grupo hidroxila(s) pode ser reagido com um composto que pode fornecer os grupos R² acima mencionados, e o material resultante pode ser reagido com um material contendo metal alcalino, por exemplo, um organolítio. Este tipo

de abordagem sintética é empregada abaixo nos exemplos para fornecer um iniciador como ditiano exemplar.

O iniciador contendo R^1 pode ser feito externo ao recipiente de polimerização em que é para atuar como um iniciador. Neste caso, uma mistura de monômero(s) e solvente pode ser carregada para o recipiente de reação, seguido pela adição do iniciador, que geralmente é adicionado como parte de uma solução ou mistura (isto é, em um veículo solvente). Por razões de conveniência, o iniciador contendo R^1 tipicamente é sintetizado *in situ*.

Embora o técnico ordinariamente versado entenda as condições tipicamente empregadas na polimerização de solução, uma descrição representativa é fornecida para facilidade e referência. O seguinte é com base em um processo de batelada, embora o técnico ordinariamente versado possa adaptar esta descrição a processos de semibatelada, contínuos ou outros processos.

A polimerização de solução tipicamente começa carregando-se uma mistura de monômero(s) e solvente para um recipiente de reação adequado, seguido pela adição de um coordenador (se usado) e iniciado, que geralmente são adicionados como parte de uma solução ou mistura; alternativamente, monômero(s) e coordenador podem ser adicionados ao iniciador. Tanto a aleatoriedade quanto o teor de vinila (isto é, 1,2-microestrutura) podem ser aumentados através da inclusão de um coordenador, geralmente um composto polar. Até 90 ou mais equivalentes de coordenador podem ser usados por equivalente de iniciador, com a quantidade dependendo, por exemplo, da quantidade de teor de vinila desejado, do nível de 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 heteroátomo tendo um par não ligado de elétron (por exemplo, O ou N). Os exemplos incluem éteres de dialquila de mono- e oligo-alquileno glicóis; éteres coroas; aminas terciárias tais como diamina de tetrametiletileno; THF; oligômeros THF; alcanos de oxolanila oligoméricos lineares e cíclicos (veja, por exemplo, Patente dos

Estados Unidos nº 4.429.091) tal como 2,2'-di(tetra-hidrofúril) propano, etano de di-piperidila, hexametilfosforamida, *N,N'*-dimetilpiperazina, diazabicyclooctano, éter de dietila, tributilamina, e similar.

5 Tipicamente, uma solução de solvente(s) de polimerização e o monômero(s) é fornecida em uma temperatura de cerca de -80°C a $+100^{\circ}\text{C}$, mais comumente de cerca de -40°C a $+50^{\circ}\text{C}$, e tipicamente de $\sim 0^{\circ}\text{C}$ a $+30^{\circ}\text{C}$; A esta solução é adicionado um composto iniciante ou, em que a unidade funcionalizante é para ser fornecida do iniciador, e o iniciador contendo R^1 (ou seu precursor com um organolítio, tipicamente um alquil lítio). A solução po-
10 de ter uma temperatura de cerca de -70°C a $\sim 150^{\circ}\text{C}$, mais comumente de cerca de -20°C a $\sim 120^{\circ}\text{C}$, e tipicamente de $\sim 10^{\circ}\text{C}$ a $\sim 100^{\circ}\text{C}$. A polimerização é permitida prosseguir sob condições anidrosas, anaeróbicas durante um período de tempo suficiente para resultar na formação do polímero desejado, geralmente de $\sim 0,01$ a ~ 100 horas, mais comumente de $\sim 0,08$ a ~ 48 horas,
15 e tipicamente de $\sim 0,15$ a ~ 2 horas. Após um grau desejado de conversão ter sido alcançado, a fonte de calor (se usada) pode ser removida e se o recipiente de reação tiver quer ser reservado somente para polimerizações, a mistura de reação é removida para um recipiente de pós-polimerização para funcionalização e/ou extinção.

20 Os polímeros feitos de acordo com as técnicas aniônicas geralmente têm um número de peso molecular numérico médio (M_n) de até ~ 500.000 Dáltons. Em certas modalidades, o M_n pode ser tão baixo quanto ~ 2000 Dáltons; nestas e/ou outras modalidades, o M_n vantajosamente pode ser pelo menos ~ 10.000 Dáltons ou pode variar de ~ 50.000 a ~ 250.000 Dál-
25 tons ou de ~ 75.000 a ~ 150.000 Dáltons. Geralmente, o M_n é tal que uma amostra extinta exiba uma viscosidade de goma Mooney ($\text{ML}_4/100^{\circ}\text{C}$) de ~ 2 a ~ 150 , mais comumente de $\sim 2,5$ a ~ 125 , ainda mais comumente de ~ 5 a ~ 100 , e mais comumente de ~ 10 a ~ 75 .

30 Certas aplicações de uso final exigem polímeros que tenham propriedades que podem ser difíceis ou ineficazes para se obter através de polimerizações aniônicas (vivas). Por exemplo, em algumas aplicações, polímeros de dieno conjugados tendo teores de *cis*-1,4-ligações elevados, po-

dem ser desejáveis. Os polidienos podem ser preparados por processos usando catalisadores (quando opostos aos iniciadores empregados em polimerizações vivas) e podem exibir características pseudovivas.

5 Certos tipos de sistemas catalisadores são conhecidos por serem úteis na produção de 1,4-polidienos muito estereoespecíficos de monômeros de dieno conjugados. Alguns sistemas catalisadores preferencialmente resultam em cis-1,4-polidienos, ao mesmo tempo em que outros preferencialmente fornecem trans-1,4-polidienos, e o técnico ordinariamente versado é familiar com exemplos de cada tipo. A seguinte descrição é com base em
10 um sistema catalisador cis-específico particular, embora isto meramente seja a título de exemplificação e não seja considerado ser limitante aos compostos e métodos funcionalizantes.

Sistemas catalisadores exemplares podem empregar metais de lantanídeo que são conhecidos por serem úteis para a polimerização de monômeros de dieno conjugados. Especificamente, os sistemas catalisadores
15 que incluem um composto de lantanídeo podem ser usados para fornecer cis-1,4-polidienos de um ou mais tipos de dienos conjugados. As composições catalisadoras com base em lantanídeo preferidas incluem aquelas descritas na Patente dos Estados Unidos nº 6.699.813 e documentos de patente
20 citados aqui. Uma descrição condensada é fornecida aqui para conveniência e facilidade de referência.

As composições de catalisador de lantanídeo exemplares incluem (a) um composto de lantanídeo, um agente de alquilação e um composto contendo halogênio (embora o uso de um composto contendo halogênio seja
25 opcional quando o composto de lantanídeo e/ou o agente de alquilação contém um átomo de halogênio); (b) um composto de lantanídeo e um aluminoxano; ou (c) um composto de lantanídeo, um agente de alquilação, e um ânion de não coordenação ou precursor do mesmo.

Vários compostos de lantanídeo ou misturas dos mesmos podem ser empregados, com preferência dada àqueles que são solúveis em
30 líquidos aromáticos, alifáticos, e/ou cicloalifáticos, embora compostos de lantanídeo insolúveis em hidrocarboneto possam ser suspensos no meio de

polimerização. Os compostos de lantanídeo preferidos incluem aqueles que incluem pelo menos um átomo de Nd, La, ou Sm ou aqueles incluindo didímio. O átomo(s) de lantanídeo nos compostos de lantanídeo pode estar em qualquer dos vários estados de oxidação, embora o estado de oxidação +3
 5 seja mais comum. Os compostos de lantanídeo exemplares incluem carboxilatos, organofosfatos, organofosfonatos, organofosfinatos, xantatos, carbamatos, ditiocarbamatos, β -dicetonatos, alcóxidos, arilóxidos, haletos, pseudo-haletos, oxialetos, etc.

Tipicamente, o composto de lantanídeo é usado em conjunto
 10 com um ou mais agentes de alquilação, isto é, compostos organometálicos que podem transferir grupos hidrocarbila para outro metal. Estes agentes tipicamente são compostos organometálicos de metais eletropositivos tais como os metais dos grupos 1, 2, e 3. Os agentes de alquilação exemplares incluem compostos de organoalumínio e compostos de organomagnésio. O
 15 último inclui (1) compostos tendo a fórmula geral $AlR^9_nX'_{3-n}$ em que n é um número inteiro de 1 a 3 inclusive, cada R^9 independentemente é um grupo orgânico monovalente (que pode conter heteroátomos tais como N, O, B, Si, S, P, e similares) conectado ao átomo Al através de um átomo C e cada X' independentemente é um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio, um
 20 grupo de carboxilato, um grupo alcóxido, ou um grupo arilóxido; e (2) aluminóxanos lineares ou cíclicos oligoméricos, que podem ser feitos reagindo-se compostos de tri-hidrocarbilaralumínio com água. O último inclui compostos tendo a fórmula geral $MgR^{10}_yX'_{2-y}$ em que X' é definido como acima, y é um número inteiro de 1 a 2 inclusive, e R^{10} é o mesmo como R^9 exceto que cada
 25 grupo orgânico monovalente é conectado ao átomo de Mg através de um átomo de C.

Algumas composições catalisadoras contêm compostos com um ou mais átomos de halogênio lábeis. Os compostos contendo halogênio úteis incluem halogênios elementares, halogênios misturados, haletos de hidrogênio, haletos orgânicos, haletos inorgânicos, haletos metálicos, haletos
 30 organometálicos, e misturas dos mesmos. Os compostos contendo halogênio preferivelmente são solúveis em solventes tais como aqueles descritos

acima com respeito aos compostos de lantanídeo, embora os compostos insolúveis em hidrocarboneto possam ser suspensos no meio de polimerização.

5 Outras composições catalisadoras contêm um ânion de não coordenação ou um precursor de ânion de não coordenação. Os ânions de não coordenação exemplares incluem ânions de tetra-arilborato, particularmente ânions de tetra-arilborato fluorados, e compostos iônicos contendo ânions de não coordenação e um contra-cátion (por exemplo, tetra-
10 cis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbônio). Os precursores de ânions de não coordenação exemplares incluem compostos de boro que incluem grupos de remoção de elétrons fortes.

As composições catalisadoras deste tipo têm atividade catalítica muito elevada para polimerização de dienos conjugados em polidienos estereoespecíficos em uma ampla faixa de concentrações e relações, embora
15 polímeros tendo as propriedades mais desejáveis tipicamente sejam obtidos de sistemas que empregam uma faixa relativamente estreita de concentrações e relações de ingredientes. Além disso, acredita-se que os ingredientes catalisadores interajam para formar uma espécie catalisadora ativa, desse modo a concentração ideal para qualquer ingrediente pode depender das
20 concentrações dos outros ingredientes. As seguintes relações molares são consideradas serem relativamente exemplares para uma variedade de diferentes sistemas com base nos ingredientes anteriores:

agente de alquilação para composto de lantanídeo (agente de alquilação/Ln): de ~1:1 a ~200:1, preferivelmente de ~2:1 a ~100:1, mais
25 preferivelmente de ~5:1 a ~50:1;

composto contendo halogênio para composto de lantanídeo (átomo de halogênio /Ln): de ~1:2 a ~20:1, preferivelmente de ~1:1 a ~10:1, mais preferivelmente de ~2:1 a ~6:1;

composto de aluminoxano para lantanídeo, especificamente e-
30 quivalentes de átomos de alumínio no aluminoxano para equivalentes de átomos de lantanídeo no composto de lantanídeo (Al/Ln): de ~10:1 a ~50.000:1, preferivelmente de ~75:1 a ~30.000:1, mais preferivelmente de

~100:1 a ~1.000:1; e

precursor ou ânion de não coordenação para composto de lantanídeo (An/Ln): de ~1:2 a ~20:1, preferivelmente de ~3:4 a ~10:1, mais preferivelmente de ~1:1 a ~6:1.

5 O peso molecular de polidienos produzidos com catalisadores com base em lantanídeo pode ser controlado ajustando-se a quantidade de catalisador e/ou as quantidades de concentrações de cocatalisador no sistema catalisador. Em geral, o aumento das concentrações de catalisador e cocatalisador reduz o peso molecular de polidienos resultantes, embora poli-

10 dienos de peso molecular muito baixo (por exemplo, polidienos líquidos) requeiram concentrações de catalisador extremamente elevadas que necessitam de remoção de resíduos de catalisador do polímero para evitar efeitos adversos tais como retardamento da taxa de cura de enxofre. A inclusão de um ou mais compostos contendo Ni às composições catalisadoras com base

15 em lantanídeo vantajosamente permite a fácil regulação do peso molecular do polidieno resultante sem efeitos negativos significantes na atividade catalisadora e microestrutura de polímero. Vários compostos contendo Ni ou misturas dos mesmos podem ser empregados, com preferência dada àqueles que são solúveis em solventes de hidrocarboneto tais como aqueles apre-

20 sentados acima.

O átomo de Ni nos compostos contendo Ni pode estar em qualquer de vários estados de oxidação, embora compostos Ni divalentes, em que o átomo de Ni está no estado de oxidação +2, geralmente sejam preferidos. Os compostos de Ni Exemplares incluem carboxilatos, organofosfatos, organofosfonatos, organofosfinatos, xantatos, carbamatos, ditiocarbamatos, β -dicetonatos, alcóxidos, arilóxidos, haletos, pseudo-haletos, oxialetos, compostos de organoníquel (isto é, compostos contendo pelo menos uma ligação de C-Ni tal como, por exemplo, niqueloceno, decametilniqueloceno, etc.), e similar.

30 A relação molar do composto contendo Ni para o composto de lantanídeo (Ni/Ln) geralmente varia de ~1:1000 a ~1:1, preferivelmente de ~1:200 a ~1:2, e mais preferivelmente de ~1:100 a ~1:5.

Estes tipos de composições catalisadoras podem ser formados usando quaisquer dos seguintes métodos:

- 5 (1) In situ: Os ingredientes do catalisador são adicionados a uma solução contendo monômero e solvente (ou simplesmente monômero de volume). A adição pode ocorrer em etapas ou de maneira simultânea. No caso do último, o agente de alquilação preferivelmente é adicionado primeiro seguido, em ordem, pelo composto de lantanídeo, o composto contendo níquel (se usado), e (se usado) o composto contendo halogênio ou o ânion de não coordenação ou precursor de ânion de não coordenação.
- 10 (2) Pré-misturado: Os ingredientes podem ser misturados do lado de fora do sistema de polimerização, geralmente em uma temperatura de cerca de -20° a cerca de 80°C , antes de ser introduzido no monômero(s) de dieno conjugado.
- 15 (3) Pré-formado na Presença de Monômero(s): Os ingredientes do catalisador são misturados na presença de uma pequena quantidade de monômero(s) de dieno conjugado em uma temperatura de cerca de -20° a $\sim 80^{\circ}\text{C}$. A quantidade de monômero de dieno conjugado pode variar de ~ 1 a ~ 500 moles, preferivelmente de ~ 5 a ~ 250 moles, e mais preferivelmente de ~ 10 a ~ 100 moles, por mol do composto de lantanídeo. A composição catalisadora
20 resultante é adicionada ao restante do monômero(s) de dieno conjugado a ser polimerizado.
- (4) Procedimento de Dois Estágios:
 - 25 (a) O agente de alquilação é combinado com o composto de lantanídeo na ausência de monômero de dieno conjugado, ou na presença de uma pequena quantidade de monômero de dieno conjugado, em uma temperatura de cerca de -20° a $\sim 80^{\circ}\text{C}$.
 - (b) A mistura anterior e os componentes restante são carregados ou em etapas ou de uma maneira simultânea para o restante do monômero(s) de dieno conjugado a ser polimerizado.
- 30 (O composto contendo Ni, se usado, pode ser incluído em quaisquer dos dois estágios).

Quando uma solução de um ou mais dos ingredientes do catali-

sador é preparada do lado de fora do sistema de polimerização nos métodos anteriores, um veículo ou solvente orgânico é preferivelmente empregado. Os solventes orgânicos úteis incluem aqueles previamente mencionados.

5 A produção de cis-1,4-polidieno é concluída por polimerização de monômero de dieno conjugado na presença de uma quantidade cataliticamente eficaz de uma composição catalisadora. A concentração do catalisador total a ser empregada na massa de polimerização depende da ação recíproca de vários fatores tais como da pureza dos ingredientes, da temperatura de polimerização, da taxa de polimerização e conversão desejadas,
10 do peso molecular desejado, e muitos outros fatores; conseqüentemente, uma concentração de catalisador total específica não pode ser definitivamente apresentada exceto para dizer que a quantidade cataliticamente eficaz dos respectivos ingredientes do catalisador deveria ser usada. A quantidade do composto de lantanídeo usada geralmente varia de ~0,01 a ~2
15 mmol, preferivelmente de ~0,02 a ~1 mmol, e mais preferivelmente de ~0,03 a ~0,5 mmol por 100 g de monômero de dieno conjugado. Todos os outros ingredientes geralmente são adicionados em quantidades que são com base na quantidade do composto de lantanídeo (veja as várias relações apresentadas anteriormente).

20 A polimerização preferivelmente é realizada em um solvente orgânico, isto é, como uma polimerização de solução ou precipitação em que o monômero está em uma fase condensada. Os ingredientes do catalisador preferivelmente são solubilizados ou suspensos no líquido orgânico. A quantidade (% em peso) de monômero presente no meio de polimerização no
25 início da polimerização geralmente varia de ~3 a ~80%, preferivelmente ~5 a ~50%, e mais preferivelmente ~10% a ~30%. (Polimerização também pode ser realizada por meio de polimerização de volume conduzida ou em uma fase líquida condensada ou em uma fase de gás).

30 Independente se um processo de batelada, contínuo, ou semi-contínuo é empregado, a polimerização preferivelmente é conduzida com agitação moderada a vigorosa sob condições anaeróbicas fornecidas por um gás protetor inerte. A temperatura de polimerização pode variar amplamente,

embora tipicamente uma temperatura de $\sim 20^\circ$ a $\sim 90^\circ\text{C}$ seja empregada; o calor pode ser removido por resfriamento externo e/ou resfriamento por evaporação do monômero ou do solvente. A pressão de polimerização empregada pode variar amplamente, embora tipicamente uma pressão de cerca de
5 0,1 acerca de 1 MPa seja empregada.

Em que 1,3-butadieno é polimerizado, o cis-1,4-polibutadieno geralmente tem um M_n , como determinado por GPC usando padrões de poliestireno, de ~ 5000 a ~ 200.000 Dáltons, de ~ 25.000 a ~ 150.000 Dáltons, ou de ~ 50.000 a ~ 125.000 Dáltons. A polidispersidade dos polímeros geralmen-
10 te varia de $\sim 1,5$ a $\sim 5,0$, tipicamente de $\sim 2,0$ a $\sim 4,0$.

Os polidienos resultantes vantajosamente podem ter um teor de cis-1,4-ligação de pelo menos $\sim 60\%$, pelo menos cerca de $\sim 75\%$, pelo menos cerca de $\sim 90\%$, e ainda pelo menos cerca de $\sim 95\%$, e um teor de 1,2-ligação de menos do que $\sim 7\%$, menos do que $\sim 5\%$, menos do que $\sim 2\%$, e
15 ainda menos do que $\sim 1\%$.

Independente do tipo de processo de polimerização empregado, neste ponto a mistura de reação comumente é referida como um "cimento de polímero" por causa de sua concentração relativamente elevada de polí-
mero.

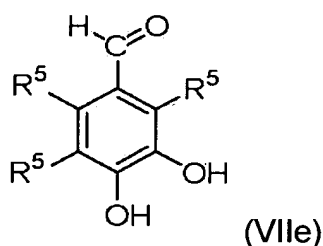
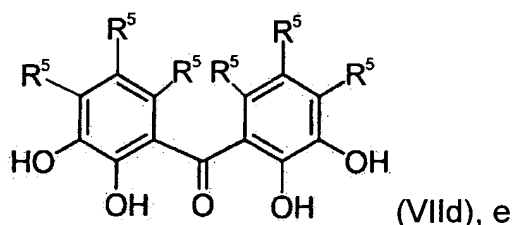
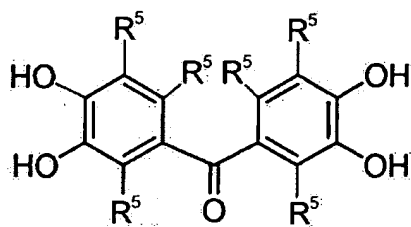
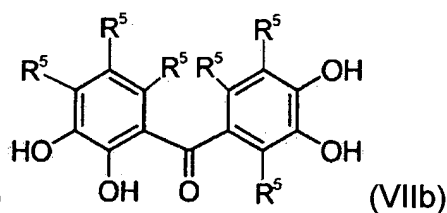
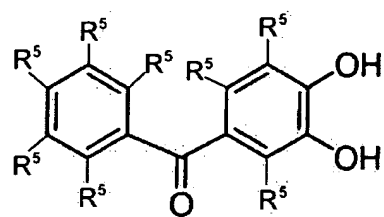
O fornecimento de uma funcionalidade de terminal do tipo apresentado acima na fórmula (IV) pode ser obtido por funcionalização do polí-
mero antes da extinção, vantajosamente quando está no estado de cimento de polímero descrito acima. Um método de efetuar esta funcionalização envolve introduzir ao cimento de polímero um ou mais compostos aromáticos
20 que incluem um grupo capaz de reagir com polímeros terminalmente ativos bem como um ou mais grupos hidroxila ou grupos hidrolisáveis (isto é, um ou mais substituintes OR^4) e permitindo tal composto(s) para reagir em um terminal de uma cadeia de polímero reativa. Este tipo de composto aqui em
25 seguida é referido como um composto de terminação.

Em que o composto de terminação inclui mais do que um substituinte OR^4 , cada pode estar no mesmo anel do grupo arila, ou dois ou mais podem estar em anéis diferentes no grupo arila. Em que o grupo arila con-
30

têm três ou mais substituintes OR^4 , todos deles podem estar no mesmo anel, dois deles podem estar em um anel com o outro(s) estando em outro anel (s), ou cada deles pode estar em anéis separados.

Um grupo preferido de compostos de terminação inclui aqueles com um grupo arila tendo pelo menos dois substituintes OR^4 e, entre estes, preferidos são aqueles em que pelo menos dois dos substituintes OR^4 estão no mesmo anel do grupo arila. Entre o último, particularmente preferidos são aqueles com substituintes OR^4 nas posições 3 e 4 do mesmo anel no grupo arila, preferivelmente um grupo fenila.

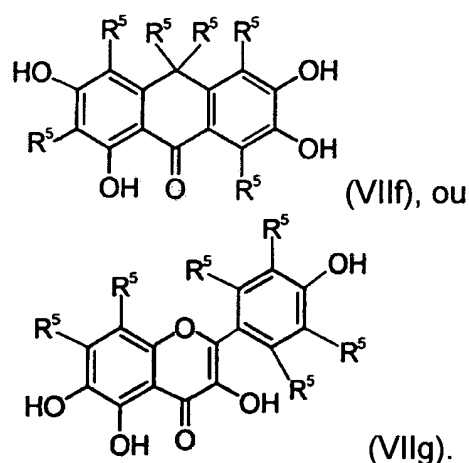
Os exemplos de compostos que podem ser usados para fornecer a funcionalidade tal como aquela mostrada na fórmula (IV) incluem aqueles com as seguintes fórmulas gerais:



15

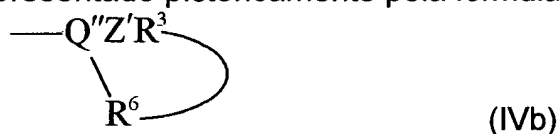
em que cada R^5 independentemente é um átomo de hidrogênio, um grupo hidroxila, um grupo alcóxi, ou um grupo hidrocarbila, preferivelmente um grupo alquila e mais preferivelmente um grupo C_1 - C_3 alquila; em certas modalidades, cada R^5 pode ser H. Além dos anteriores, dois ou mais grupos R^5 juntamente podem formar outro anel tal como, por exemplo, antronas e flavonas:

20



Comparando-se as fórmulas (VIIIf) e (VIIg) com a fórmula (IV) acima, alguém pode ver que, na funcionalidade terminal representada pela fórmula (IV), R^6 e uma porção de R^3 podem ser ligados de modo que, juntamente com o átomo(s) ao qual cada está preso (diretamente ou indiretamente), eles formem um anel que é ligado a ou fundido com o grupo arila R^3 ; isto

5 pode ser representado pictoricamente pela fórmula geral



em que cada um das variáveis é definida como antes.

Os anteriores devem ser considerados exemplares e não limitantes. Por exemplo, cada um dos compostos representativos anteriores inclui

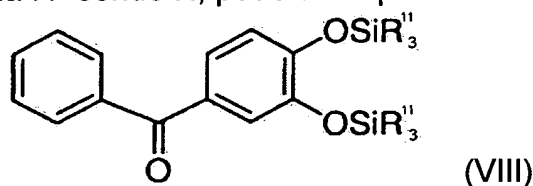
10 substituintes de grupo hidroxila adjacentes (embora fórmula (VIIIf) inclua um anel com substituintes hidroxila não adjacentes) porém, como já descrito, os substituintes de hidroxila não necessitam estar adjacentes. Não especificamente mostrado nas fórmulas anteriores (VIIa)-(VIIg), porém incluído no escopo de compostos úteis estão aqueles tendo grupos arila exceto grupos

15 fenila, aqueles tendo grupos arila não diretamente ligados ao átomo C de carbonila, aqueles com o átomo C de carbonila ligados a um átomo S exceto O (isto é, análogos de tioceto), aqueles em que Z' é exceto uma ligação simples, e similar. Em que R^3 é exceto um grupo fenila, os grupos de substituinte de hidroxila podem estar no mesmo ou em anéis diferentes; quando eles

20 estão em mais do que um anel, é preferido que eles estejam pelo menos um pouco próximos, isto é, que eles estejam diretamente ligados aos átomos de anel C que são separados por não mais do que 4, preferivelmente 3, e ainda

mais preferivelmente 2, outros átomos de anel.

Além disso, como sugerido acima, o composto propriamente dito não necessita incluir grupos hidroxilas e, em vez disso, pode incluir grupos que são facilmente hidrolisáveis a fim de fornecer grupos hidroxila após a reação. Os compostos protegidos geralmente têm estruturas similares às que-
 5 apresentadas acima com respeito às fórmulas (VIIa)-(VIIg) com grupos OR no lugar de alguns ou todos os grupos OH. Por modo de exemplo não limitante, um composto protegido geralmente análogo ao composto da fórmula (VIIa), com cada R^5 sendo H, pode ser representado por



10 em que cada R^{11} independentemente é um grupo hidrocarbila, por exemplo, um grupo alquila linear ou ramificado. Variações similares às aquelas descritas acima com respeito aos compostos contendo hidroxila são pretendidos para os compostos protegidos.

15 Cada um dos compostos representados pelas fórmulas (VIIa)-(VIIg) e (VIII) inclui um grupo carbonila. Os grupos carbonila fornecem pontos convenientes para reação com e ligação às cadeias de polímero carboniônico. Os exemplos não limitantes de outros grupos reativos potencialmente úteis incluem aldeído, (tio)cetona, (tio)éster, di(tio)éster, amida, epóxi, ha-
 lossilano, e similar.

20 A reação destes tipos de composto com um polímero reativo pré-feito pode ser realizada relativamente rapidamente (alguns minutos a algumas horas) em temperaturas moderadas (por exemplo, 0° a 75°C).

25 A quantidade de tais compostos a serem reagidos com polímeros reativos pré-feitos pode variar amplamente, dependendo significativamente do grau de efeito desejado, da quantidade de carga(s) não convencional empregada, da relação de partículas de carga convencionais para não convencionais, e similar. Com base nas quantidades de cadeias de polímero reativas (geralmente determinada com base nos equivalentes de iniciador ou catalisador), a quantidade de compostos geralmente correspondendo às

fórmulas (VIIa)-(VIIg) e (VIII) pode variar de cerca de 1:10 a cerca de 5:4, geralmente de cerca de 1:5 a cerca de 9:8, e tipicamente de cerca de 1:2 a cerca de 1:1.

5 Menos quantidade de compostos de terminação do tipo exatamente descrito pode ser empregado em certas modalidades para preservar alguns terminais reativos de polímero para reação com outros agentes funcionalizantes, que podem ser adicionados antes, após ou com os compostos recentemente descritos; este tipo de funcionalização múltipla pode ser evitado, pelo menos até certo ponto, através do uso de iniciadores funcionais
10 como descrito previamente. Além disso, pelo menos algumas modalidades de polímeros tendo funcionalidades definidas pelas fórmulas (IV) e (IVb), bem como análogos protegidos, podem exibir excelente interatividade com negro de fumo e sílica, desse modo evitando a necessidade de múltiplas reações de funcionalização.

15 Em que o tipo anterior de composto de terminação não é empregado, porém a macromolécula inclui pelo menos uma unidade funcionalizante derivada de qualquer um ou ambos o iniciador e um monômero do tipo da fórmula (V), funcionalização adicional pode resultar da terminação com um composto contendo heteroátomo incluindo, porém não limitado a, Sn, Si, e N. Os exemplos específicos de compostos de terminação alternativos ou
20 adicionais incluem 1,3-dimetil-2-imidazolidinona (DMI), 3-bis(trimetilsilil)aminopropil-metildietoxissilano (APMDEOS), bem como aqueles descritos nas Patentes dos Estados Unidos n^{os} 3.109.871, 4.647.625, 4.677.153, 5.109.907, e 6.977.281, e referências citadas em, e publicações
25 posteriores citando essas patentes. Este tipo de funcionalização é descrito abaixo nos Exemplos 73-75.

Neste ponto, o polímero resultante inclui um ou mais tipos de polímero mero e pelo menos uma unidade funcionalizante que inclui um grupo arila tendo pelo menos um substituinte de OR⁴ diretamente ligado. A unidade
30 funcionalizante(s) pode ser derivada do composto iniciante, do monômero(s), ou um composto de terminação. Em certos aspectos, mais do que uma das unidades funcionalizantes pode ser incorporada, e essas podem resultar de

múltiplos meros, de um iniciador mais um ou mais meros, um grupo de terminação mais um ou mais meros, ou de todos os três.

A identidade da porção R^4 do substituinte (isto é, se é um átomo H ou um grupo de proteção) depende da origem da unidade da qual é parte.

5 As unidades derivadas de um iniciador e/ou monômeros terão os grupos OR ao mesmo tempo em que as unidades derivadas do composto de terminação podem ter os grupos OR ou OH. A garantia que a maioria, preferivelmente todas as porções R seja convertida para átomos H tipicamente é desejável para promover interatividade máxima com as partículas de carga (quando o

10 polímero é usado como parte de uma composição de borracha). As etapas de processamento (incluindo extinção) descritas abaixo podem ser suficientes para hidrolisar pelo menos algumas das porções R, desse modo fornecendo um ou mais substituintes hidroxila para um ou mais grupos arila no polímero. Alternativamente, uma etapa de reação separada designada para

15 promover hidrólise extensiva, preferivelmente completa, pode ser empregada; a partir da técnica exemplar empregada em vários dos exemplos abaixo, o técnico ordinariamente versado pode prever outras reações potencialmente eficazes. Além disso, o técnico ordinariamente versado entende que os grupos OR ou OH, quer presentes em um grupo R^1 , grupo R^3 , grupo R^6 , ou

20 em outro lugar, podem sofrer outra reação durante este processamento e/ou composição com um ou mais tipos de cargas particuladas (descrito abaixo).

A extinção pode ser conduzida agitando-se o polímero e um composto contendo hidrogênio ativo, tal como álcool ou ácido, durante até cerca de 120 minutos em temperaturas de cerca de 25° a cerca de 150°C .

25 O solvente pode ser removido do cimento de polímero extinto por técnicas convencionais tais como secagem em tambor, secagem em extrusor, secagem a vácuo e similar, que podem ser combinadas com coagulação com água, álcool ou vapor, dessolvatação térmica, etc.; se a coagulação é realizada, secagem em forno pode ser desejável.

30 O polímero resultante pode ser utilizado em um composto de matéria-prima de banda de rodagem ou pode ser misturado com qualquer borracha de matéria-prima de banda de rodagem convencionalmente em-

pregada incluindo borracha natural e/ou borrachas sintéticas não funcionalizadas tais como, por exemplo, um ou mais de homo- e interpolímeros que incluem somente as unidades mero derivadas de polieno (por exemplo, poli(butadieno), poli(isopreno), e copolímeros incorporando butadieno, isopreno, e similar), SBR, borracha de butila, neopreno, EPR, EPDM, NBR, borracha de silicone, fluoroelastômeros, borracha de etileno/acrílica, EVA, borrachas de epicloroidrina, borrachas de polietileno cloradas, borrachas de polietileno clorossulfonadas, borracha de nitrila hidrogenada, borracha de tetrafluoroetileno/propileno e similar. Quando um polímero funcionalizado(s) é misturado com borracha(s) convencional, as quantidades podem variar de cerca de 5 a cerca de 99% da borracha total, com a borracha(s) convencional fazendo o equilíbrio da borracha total. A quantidade mínima depende de uma extensão significativa no grau de redução de histerese desejado.

Os compostos elastoméricos tipicamente são carregados para uma fração de volume, que é o volume total de carga(s) adicionado dividido pelo volume total da matéria-prima elastomérica, de cerca de 25%; consequentemente, quantidades típicas (combinadas) de cargas de reforço são cerca de 30 a 100 phr.

Os materiais de negro de fumo potencialmente úteis incluem, porém não estão limitados a, negros de fumo de forno, negros de fumo de canal e negros de fumo de lâmpada. Mais especificamente, os exemplos dos negros de fumo incluem os negros de fumo de forno de super abrasão, negros de fumo de forno de alta abrasão, negros de fumo de forno de rápida extrusão, negros de fumo de forno finos, negros de fumo de forno de super abrasão intermediários, negros de fumo de forno de semirreforço, negros de fumo de canal de processamento médio, negros de fumo de canal de difícil processamento, negros de fumo de canal condutores, e negros de fumo de acetileno; misturas de dois ou mais destes podem ser usadas. Os negros de fumo tendo uma área de superfície (EMSA) de pelo menos 20 m²/g, preferivelmente pelo menos cerca de 35 m²/g, são preferidos; os valores da área de superfície podem ser determinados por ASTM D-1765. Os negros de fumo podem estar na forma peletizada ou uma massa floculenta não peleti-

zada, embora negro de fumo não peletizado possa ser preferido para uso em certos misturadores.

A quantidade de negro de fumo utilizada historicamente foi até ~50 partes em peso (pbw) por 100 partes de polímero (phr), com ~5 a ~40
5 phr sendo típico. Para certas formulações estendidas em óleo, a quantidade de negro de fumo foi ainda mais elevada, por exemplo, na ordem de ~80 phr.

A sílica amorfa (SiO_2) também comumente é usada como carga. As sílicas tipicamente são produzidas por uma reação química na água, da
10 qual elas são precipitadas como partículas ultrafinas, esféricas que fortemente se associam em agregados, e, sucessivamente, se combinam menos fortemente em aglomerados. A área de superfície produz uma medida segura do caráter de reforço de diferentes sílicas, com áreas de superfície BET (veja; Brunauer e outros, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, p. 309 et seq.) de me-
15 nos do que $450 \text{ m}^2/\text{g}$, comumente entre ~32 a ~400 m^2/g , e tipicamente ~100 a ~250 m^2/g , geralmente sendo considerada útil. Os fornecedores comerciais de sílica incluem PPG Industries, Inc. (Pittsburgh, Pennsylvania), Grace Davison (Baltimore, Mariland), Degussa Corp. (Parsippany, New Jersey), Rhodia Sílica Systems (Cranbury, New Jersey), e J.M. Huber Corp. (Edison, New
20 Jersey).

Quando sílica é empregada como uma carga de reforço, a adição de um agente de acoplamento tal como silano é habitual para garantir boa mistura em, e interação com, o elastômero(s). Geralmente, a quantidade de silano que é adicionado varia entre cerca de 4 e 20%, com base no peso
25 de carga de sílica presente no composto. Os agentes de acoplamento podem ter a fórmula geral de A-T-G, na qual A representa um grupo funcional capaz de se ligar fisicamente e/ou quimicamente com um grupo na superfície da carga de sílica (por exemplo, grupos de silanol de superfície); T representa uma ligação de grupo de hidrocarboneto; e G representa um grupo
30 funcional capaz de se ligar com o elastômero (por exemplo, através de uma ligação contendo enxofre). Tais agentes de acoplamento incluem organossilanos, em particular alcoxissilanos polissulfurados (veja, por exemplo, Paten-

te dos Estados Unidos n^{os} 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 poli-organossiloxanos transportando as funcionalidades G e A mencionadas acima. Adição de um auxiliar de processamento pode ser usada para reduzir a quantidade de silano empregado; veja, por exemplo, Patente dos Estados Unidos nº 6.525.118 para uma descrição de ésteres de ácido graxo e açúcares usados como auxiliares de processamento. As cargas adicionais úteis como auxiliares de processamento incluem cargas minerais, tais como argila (silicato de alumínio hidroso), talco (silicato de magnésio hidroso), e mica bem como cargas não minerais tais como sulfato de sódio e uréia. As micas preferidas contêm principalmente alumina, sílica e potassa, embora outras variantes também possam ser úteis. As cargas adicionais podem ser utilizadas em uma quantidade de até cerca de 40 phr, tipicamente até cerca de 20 phr.

15 A sílica comumente é empregada em quantidades de até ~100 phr, tipicamente de ~5 a ~80 phr. A faixa superior útil é limitada pela viscosidade elevada que tais cargas podem conceder. Quando o negro de fumo também é usado, a quantidade de sílica pode ser diminuída para tão baixa quanto ~1 phr; quando a quantidade de sílica diminui, quantidades menores de auxiliares de processamento, mais silano se algum, podem ser empregadas.

25 Uma ou mais cargas não convencionais tendo energias livres interfaciais relativamente elevadas, isto é, energia livre de superfície em valores de água (γ_{pl}) preferivelmente são usadas em conjunto com ou no lugar de negro de fumo e/ou sílica. O termo "relativamente elevado" pode ser definido ou caracterizado em uma variedade de modo tais como, por exemplo, maior do que aquela da interface de água-ar, preferivelmente vários múltiplos (por exemplo, pelo menos 2x, pelo menos 3x ou ainda pelo menos 4x) deste valor; pelo menos vários múltiplos (por exemplo, pelo menos 2x, pelo menos 3x, pelo menos 4x, pelo menos 5x, pelo menos 6x, pelo menos 7x, pelo menos 8x, pelo menos 9x ou ainda pelo menos 10x) do valor de γ_{pl} para sílica amorfa; em termos absolutos tal como, por exemplo, pelo menos

~300, pelo menos ~400, pelo menos ~500, pelo menos ~600, pelo menos ~700, pelo menos ~750, pelo menos ~1000, pelo menos ~1500, e pelo menos ~2000 mJ/m²; em faixas tal como, por exemplo, de ~300 to ~5000 mJ/m², de ~350 a ~4000 mJ/m², de ~400 a ~5000 mJ/m², de ~450 a ~4000 mJ/m², de ~500 a ~5000 mJ/m², e várias subfaixas nas combinações anteriores e/ou outros combinações de valores elevados e baixos; e similar.

Os exemplos não limitantes de materiais de ocorrência natural com energias livres interfaciais relativamente elevadas incluem F-apatita, goetita, hematita, zincita, tenorita, gibbsita, quartzo, caolinita, todas as formas de pirita, e similar. Certos óxidos complexos sintéticos também podem

exibir este tipo de energia livre interfacial elevada.

Os tipos anteriores de materiais tipicamente são mais densos do que negro de fumo ou sílica amorfa; desse modo, substituindo uma massa particular de negro de fumo ou sílica com uma massa igual de uma carga não convencional tipicamente resultará em um volume muito menor de carga total estando presente em um determinado composto. Conseqüentemente, a substituição tipicamente é feita em um volume igual, quando oposto ao peso igual, base.

Geralmente, ~5 a ~60% do material(s) de carga particulada convencional pode ser substituído com um volume aproximadamente equivalente (~0,8x a ~1,2x) de partículas de carga não convencionais. Em certas modalidades, a substituição de ~10 a ~58% do material(s) de carga particulada convencional com um volume aproximadamente equivalente (~0,85x a ~1,15x) de outras partículas de carga é suficiente; em outras modalidades, a substituição de ~15 a ~55% do material(s) de carga particulada convencional com um volume aproximadamente equivalente (~0,9x a ~1,1x) de outras partículas de carga é adequada; em ainda outras modalidades, a substituição de ~18 a ~53% do material(s) de carga particulada convencional com um volume aproximadamente equivalente (~0,95x a ~1,05x) de outras partículas de carga pode ser preferível.

A questão da desigualdade de peso pode ser capaz de ser superada ou melhorada empregando-se partículas não padrão. Por exemplo, al-

guém pode pretender essencialmente partículas ocas de um ou mais tipos de cargas não convencionais bem como partículas relativamente leves revestidas para ter uma superfície que inclui um ou mais dos tipos de compostos de carga não convencionais.

5 As partículas de carga convencionais geralmente podem ser de aproximadamente p mesmo tamanho como as cargas convencionais empregadas nos compostos. Em outras palavras, nem partículas extremamente grandes tais como aquelas empregadas na Patente dos Estados Unidos nº 5.066.702 acima mencionada nem partículas extremamente pequenas tais
10 como aquelas empregadas na a Patente dos Estados Unidos nº 6.972.307 cima mencionada são requeridas. Em geral, as partículas relativamente pequenas são preferidas tanto para propósito de reforço quanto para garantir que um grande número de partículas esteja disponível na superfície de banda de rodagem.

15 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 similares.

 Todos os ingredientes podem ser misturados com equipamento
20 padrão tal como, por exemplo, misturadores de Banbury ou Brabender. Tipicamente, a mistura ocorre em dois ou mais estágios. Durante o primeiro estágio (também conhecido como o estágio de batelada mestre), a mistura tipicamente é iniciada em temperaturas de ~120° a ~130°C e aumenta até que uma então chamada temperatura de queda, tipicamente ~165°C, seja alcançada.
25

 Em que uma formulação inclui cargas exceto negro de fumo, um estágio de remoagem separado geralmente é empregado para separar a
adição do componente(s) de silano. Este estágio geralmente é realizado em
temperaturas similares a, embora geralmente levemente menores do que,
30 aquelas empregadas no estágio de batelada mestre, isto é, aumentando de ~90°C a uma temperatura de queda de ~150°C.

Os compostos de borracha reforçados convencionalmente são

curados com cerca de 0,2 a cerca de 5 phr de um ou mais agentes vulcanizantes conhecidos, por exemplo, sistemas de cura com base em enxofre ou peróxido. Para uma descrição geral de agentes vulcanizantes adequados, o leito interessado está direcionado para um ponto de vista tal como aquele
5 fornecido em Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chem. Tech.*, 3^a ed., (Wiley Interscience, Nova Iorque, 1982), vol. 20, pp. 365-468. Agentes vulcanizantes, aceleradores, etc., são adicionados em um estágio de mistura final. Para evitar ressecamento indesejável e/ou início prematuro da vulcanização, esta etapa de mistura geralmente é feita em temperaturas mais baixas, por exemplo, começando em ~60° a ~65°C e não indo além de ~105° a ~110°C.
10

Subsequentemente, a mistura composta é processada (por exemplo, moída) em folhas antes de ser formada em qualquer de uma variedade de componentes e em seguida vulcanizada, o que tipicamente ocorre em ~5° a ~15°C mais elevado do que as temperaturas mais elevadas empregadas durante os estágios de mistura, mais comumente cerca de 170°C.
15

Os seguintes exemplos não limitantes ilustrativos fornecem condições detalhadas e materiais que podem ser úteis na prática da invenção recentemente descrita.

EXEMPLOS

20 Em todos os exemplos, os recipientes secos de vidro anteriormente selados com forros de septo extraído e rolhas perfuradas em uma purga de N₂ positiva foram usados para todas as preparações.

Todo o teste de ressonância magnética nuclear (RMN) foi realizado em um espectrômetro Varian[®] 300 MHz (Varian, Inc.; Palo Alto, Califórnia).
25

Os dados que correspondem a "borracha ligada" foram determinados usando o procedimento descrito por J.J. Brennan e outros, *Borracha Chem. e Tech.*, 40, 817 (1967).

O teste de fluxo frio foi realizado usando um verificador Scott[®].
30 As amostras foram preparadas por fusão pressionando 2,5 g de polímero em 100°C durante 20 minutos em um molde usando uma prensa preaquecida. As amostras cilíndricas resultantes, que tiveram uma espessura uniforme de

~12 mm, foram permitidas resfriar em temperatura ambiente sendo removidas do molde. As amostras foram colocadas individualmente sob o peso de um peso calibrado de 5 kg. Os testes foram conduzidos durante ~30 min para amostras de SBR e ~8 min para amostras de polibutadieno (medidas a partir do tempo que o peso foi liberado), com espessura da amostra sendo registrada com uma função de tempo. A espessura da amostra na conclusão do tempo apropriado (~30 min ou ~8 min) geralmente é considerada ser um indicador aceitável de resistência de fluxo frio.

Os valores de viscosidade de Mooney (ML_{1+4}) foram determinadas com um viscosímetro de Mooney Alpha Technologies[®] (rotor grande) usando um tempo de aquecimento de um minuto e um tempo de execução de quatro minutos; as propriedades mecânicas de tensão foram determinadas empregando o procedimento padrão descrito em ASTM-D412; os dados do efeito Payne ($\Delta G'$, isto é, a diferença entre G' em 0,25% de esforço e em 14% de esforço) e de histerese ($\tan \delta$) foram obtidos de experimentos dinâmicos conduzidos em 60°C e 10 Hz (exame de esforço) e 2% de esforço e 10 Hz (exame de temperatura). Com respeito às propriedades de tensão, M_Y é módulo em alongamento em Y%, T_b é resistência de tração na ruptura, e E_b é percentual de alongamento na ruptura.

20 A. Exemplos 1-33 (terminadores)

Nestes exemplos, estireno (33% em hexano), hexano, n-butil lítio (1,60 M em hexano), 2,2-bis(2'-tetra-hidrofuril)propano (solução a 1,6 M em hexano, armazenado em solução de CaH_2), e 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) em hexano foram usados.

Os materiais de partida e reagente comercialmente disponíveis incluem os seguintes, todos dos quais foram adquiridos por Sigma-Aldrich Co. (St. Louis, Missouri) e usados sem purificação adicional a menos que de outro modo notado em um exemplo específico: 3,4-di-hidroxibenzaldeído, 3,4-di-hidroxibenzofenona, imidazol, t-butil(cloro)dimetilsilano, éter de dietila, NH_4Cl , $MgSO_4$ (anidroso), THF, acetato de etila, metilaluminoxano (MAO), hidreto de di-isobutilalumínio, HMI, cloreto de dietilalumínio, 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona (DEAB), e fluoreto de tetrabutílamônio (TBAF).

Os dados de teste na maioria dos exemplos foram realizados em composições carregadas feitas de acordo com as formulações mostradas abaixo em:

- Tabela 1a (óxido de titânio, rutilo),
 5 Tabela 1b (negro de fumo e hidróxido de alumínio),
 Tabela 1c (negro de fumo e óxido de titânio), e
 Tabela 1d (negro de fumo).

A titânia empregada nestas formulações foi TiO_2 estabilizada por alumina Tronox[®] CR-834 com um tamanho de partícula de $\sim 0,17 \mu\text{m}$ e uma gravidade específica de $\sim 4,2$ (Tronox Inc.; Oklahoma City, Oklahoma), e o hidróxido de alumínio empregado foi partículas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ de Hidral[®] PGA-HD com um diâmetro de partícula médio de $\sim 1 \mu\text{m}$ e uma densidade de $2,42 \text{ g/cm}^3$ (Almatis, Inc.; Leetsdale, Pennsylvania). Nestas (e tabelas subsequentes similares), *N*-fenil-*N'*-(1,3-dimetilbutil)-*p*-fenilenediamina (6PPD) age como um antioxidante, e 2,2'-ditiobis(benzotiazol) (MBTS), *N*-terc-
 15 butilbenzotiazol-2-sulfenamida (TBBS) e *N,N'*-difetilguanidina (DPG) agem como aceleradores. O óleo negro é um óleo extensor que contém uma quantidade relativamente baixa de compostos aromáticos policíclicos (PCA).

Tabela 1a: Formulação de composto, titânia

<i>Batelada Mestre</i>	Quantidade (phr)
polímero sintético	100
TiO_2	116,7
6PPD	1
ácido esteárico	2
<i>Final</i>	
enxofre	1,3
ZnO	3
TBBS	1
MBTS	1
DPG	0,5
TOTAL	226,5

Tabela 1b: Formulação de composto, negro de fumo e hidróxido de alumínio

<i>Batelada Mestre</i>	Quantidade (phr)
polímero sintético	100
negro de fumo (tipo N339)	25
Al(OH) ₃	33,6
6PPD	1
ácido esteárico	2
<i>Final</i>	
enxofre	1,5
ZnO	3
MBTS	1
DPG	0,5
TOTAL	167,6

Tabela 1c: Formulação de composto, negro de fumo e titania

<i>Batelada Mestre</i>	Quantidade (phr)
polímero sintético	100
negro de fumo (tipo N339)	25
TiO ₂	58,3
6PPD	1
ácido esteárico	2
<i>Final</i>	
enxofre	1,3
ZnO	3
TBBS	1
MBTS	1
DPG	0,5
TOTAL	193,1

Tabela 1d: Formulação de composto, negro de fumo

<i>Batelada Mestre</i>	Quantidade (phr)
polímero sintético	80
Poli-isopreno	20

<i>Batelada Mestre</i>	Quantidade (phr)
negro de fumo (tipo N343)	50
cera	2
6PPD	1
ácido esteárico	2
óleo negro	10
<i>Final</i>	
enxofre	1,5
ZnO	2,5
MBTS	0,5
TBBS	0,5
DPG	0,3
TOTAL	170,3

Exemplo 1: Síntese de 3,4-bis(terc-butildimetilsililóxi)benzofenona

A um frasco seco sob nitrogênio foram carregados ~6,0 g de 3,4-di-hidroxibenzofenona, ~6,3 g de trietilamina, ~0,14 g de 4-(dimetilamino)piridina, e 30 mL de DMF. Uma solução de ~9,3 g de terc-butil(cloro)dimetilsilano em 30 mL de DMF em seguida foi adicionada em gotas.

A mistura de reação foi agitada durante ~4 horas em temperatura ambiente antes de ser derramada em ~100 mL de hexano e ~30 mL de solução de NH₄Cl saturada. A fase orgânica foi lavada três vezes com porções de 50 mL de água e secada com MgSO₄ anidroso.

Após o solvente ter sido removido, o resíduo foi separado por uma coluna de sílica-gel com hexano/acetato de etila (85:15, v/v) como eluente. Aproximadamente 11,5 g (93% de produto) de sólido branco foram obtidos. A análise espectroscópica de próton e ¹³C RMN confirmou o produto como 3,4-bis(terc-butildimetilsililóxi)benzofenona (BTBDMSBP).

Exemplo 2: Síntese de 3,4-bis(terc-butildimetilsililóxi)benzaldeído

A um frasco seco sob nitrogênio foram carregados ~10,0 g de 3,4-di-hidroxibenzaldeído, ~16,1 g de trietilamina, ~0,35 g de 4-(dimetilamino)piridina, e 60 mL de DMF. Uma solução de ~24,0 g de terc-

butil(cloro)dimetilsilano em 60 mL de DMF em seguida foi adicionada em gotas.

A mistura de reação foi agitada durante ~4 horas em temperatura ambiente antes de ser derramada em ~200 mL de hexano e ~100 mL de solução de NH₄Cl saturada. A fase orgânica foi lavada três vezes com porções de 100 mL de água e secada com MgSO₄ anidro.

Após o solvente ter sido removido, o resíduo foi separado por uma coluna rápida em sílica-gel com hexano/acetato de etila (95:5, v/v) como eluente. Aproximadamente 25,5 g (96% de produto) de sólido branco foram obtidos. A análise espectroscópica de próton e ¹³C RMN confirmou o produto como 3,4-bis(terc-butildimetilsililóxi)benzaldeído (BTBDMSBA).

Exemplos 3-5: Copolímeros de estireno/butadieno

A um reator purgado com N₂ equipado com um agitador foram adicionados 1,39 kg de hexano, 0,37 kg de solução de estireno, e 2,27 kg de solução de butadieno (21,6% em peso em hexano). O reator foi carregado com 3,19 mL de solução n-butilítio, seguido por 1,13 mL de solução de 2,2-bis(2'-tetra-hidrofuril)propano. A jaqueta do reator foi aquecida a 50°C, e a polimerização foi permitida continuar durante ~75 minutos. O cimento de polímero foi resfriado em temperatura ambiente antes de ser extinto em isopropanol contendo 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol e em seguida secado em tambor. Isto é designado Exemplo 3 abaixo.

A polimerização anterior foi essencialmente repetida; entretanto, antes da coagulação, 6,0 mL de uma solução a 0,83 M de BTBDMSBP (do Exemplo 1) em hexano foi adicionado ao reator, e o cimento de polímero foi agitado durante outros ~30 minutos em 50°C antes de ser permitido resfriar em temperatura ambiente. O cimento de polímero foi transferido para uma garrafa purgada com N₂, a qual ~130 mL de solução de TBAF (0,23 M em THF) foram adicionados. A garrafa foi girada durante ~4 horas em um banho de água a 25°C seguido por outros ~30 minutos em um banho de água a 50°C. Os teores das garrafas foram então coagulados e secados em tambor como acima. Isto é designado Exemplo 4 abaixo.

A polimerização foi novamente essencialmente repetida, com a

exceção que ~2,24 kg de 21,9% em peso de solução de butadieno foi usado. Antes da coagulação, 4,9 mL de uma solução a 1,0 M de BTBDMSBA (do Exemplo 2) em hexano foram adicionados ao reator, e o cimento de polímero foi processado similarmente àquele do Exemplo 4. Isto é designado como

5 Exemplo 5 abaixo.

As propriedades desses copolímeros de estireno/butadieno são sumarizadas na seguinte tabela. Os pesos moleculares foram determinados por GPC usando padrões de SBR, e teores de 1,2-ligação foram determinados de espectroscopia de ^1H RMN.

10 Tabela 2: Propriedades de polímeros de Exemplos 3-5

	3	4	5
M_n (kg/mol)	109,5	110,0	120,3
M_w/M_n	1,05	1,08	1,12
T_g (°C)	-38,4	-38,4	-39,2
teor de estireno (%)	21,0	20,9	21,1
teor de 1,2-ligação (%)	49,1	49,0	48,6

Exemplos 6-11: Composições Carregadas

Os polímeros dos Exemplos 3-5 foram usados com a formulação mostrada acima na Tabela 1a para fornecer composições das quais os vulcanizados designados como Exemplos 6-8 abaixo foram preparados.

15 Os mesmos polímeros foram usados com a formulação mostrada acima na Tabela 1b para fornecer as composições das quais os vulcanizados designados como Exemplos 9-11 abaixo foram preparados.

20 A mistura de cada composto (isto é, composição carregada) foi realizada com um misturador interno de Brabender[®] de 65 g. Após a vulcanização em pressão elevada em alta temperatura, as propriedades físicas dos compostos foram determinadas, e os resultados são resumidos abaixo na Tabela 3.

Tabela 3: Dados de teste dos Exemplos 6-11

	6	7	8	9	10	11
<i>Formulação de composto</i>	- Tabela 1a -			- Tabela 1b -		
<i>Polímero usado (exemplo no.)</i>	3	4	5	3	4	5
Resistência Shore A @ 23°C	40,7	48,5	48,8	57,3	58,1	57,4
Religação @ 50°C	49,8	63,8	64,8	46,0	55,0	55,4
<i>Teste de tensão, 23°C</i>						
Módulo, 50% de esforço (MPa)	0,589	1,068	1,108	1,670	1,861	1,804
Módulo, 100% de esforço (MPa)	0,779	1,915	2,034	2,677	3,682	3,649
Módulo, 200% de esforço (MPa)	1,233	4,182	4,783	5,068	7,723	8,021
Módulo, 300% de esforço (MPa)	1,919	5,988	7,115	8,137	12,847	13,115
T _b (MPa)	3,4	6,9	8,4	10,3	16,2	14,9
E _b (%)	415,2	346,3	359,8	354,0	355,7	327,8
<i>Exame da temperatura, 10 Hz</i>						
Temp. máxima tan δ (°C)	-21,12	-20,36	-20,79	-20,04	-19,41	-19,83
G' @ -20°C e 0,20% de esforço (MPa)	50,8	23,3	20,1	104,0	59,6	49,2
<i>Exame de esforço, 60°C e 10 Hz</i>						
G' @ 6,96% de esforço (MPa)	1,34	1,44	1,48	2,12	2,11	2,08
tan δ @6,96% de esforço	0,125	0,0585	0,0557	0,172	0,0835	0,0799

Relativo aos Exemplos 6 e 9 (controles não funcionalizado), respectivamente, Exemplos 7-8 e 10-11 exibiram valores de resistência Shore A em temperatura ambiente significativamente mais elevados, valores de religação significativamente mais elevados em 50°C (geralmente que corresponde às reduções em histerese), resistências à tração em temperatura ambiente realçadas, valores de módulo mais baixos em -20°C (geralmente que corresponde a melhor tração em gelo), módulo elástico mais elevado em 60°C e esforço elevado (geralmente que corresponde ao melhor desempenho de manipulação) e tangente de perda significativamente menor em 60°C

(geralmente que corresponde às reduções em histerese).

Exemplos 12-14: Copolímeros de estireno/butadieno funcionalmente iniciados

A um reator purgado com N₂ equipado com um agitador foi adicionado 1,39 kg de hexano, 0,37 kg de solução de estireno, e 2.27 kg de solução de butadieno (21,6% em peso em hexano). O reator foi carregado com 1,62 mL de HMI a 3,0 M em tolueno e 3,19 mL de solução de n-butil lítio, seguido por 1,13 mL de solução de 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propano. A jaqueta do reator foi aquecida a 50°C, e a polimerização foi permitida continuar durante ~60 minutos. O cimento de polímero foi resfriado em temperatura ambiente antes de ser extinto e secado em tambor como descrito anteriormente. Isto é designado Exemplo 12 abaixo.

A polimerização anterior foi essencialmente repetida; entretanto, a polimerização foi permitida continuar durante ~75 minutos em 50°C e, antes da coagulação, 6,0 mL de uma solução a 0,83 M de BTBDMSBP (do Exemplo 1) em hexano foram adicionados ao reator, e o cimento de polímero foi agitado durante outros ~30 minutos em 50°C antes de ser permitido resfriar em temperatura ambiente. O cimento de polímero foi transferido para uma garrafa purgada com N₂, a qual ~130 mL de solução de TBAF (0,23 M em THF) foi adicionado. A garrafa foi girada durante ~4 horas em um banho de água a 25°C seguido por outros ~30 minutos em um banho de água a 50°C. Os teores da garrafa em seguida foram coagulados e secados em tambor como acima. Isto é designado Exemplo 13 abaixo.

A polimerização e processamento descritos junto com Exemplo 13 novamente foram essencialmente repetidos, com a exceção que ~2,24 kg de solução de butadieno a 21,9% em peso foram usados e, antes da coagulação, 4,9 mL de uma solução a 1,0 M de BTBDMSBA (do Exemplo 2) em hexano foram adicionados ao reator. Isto é designado Exemplo 14 abaixo.

As propriedades destes copolímeros estão resumidas na seguinte tabela.

Tabela 4: Propriedades de polímeros dos Exemplos 12-14

	12	13	14
M_n (kg/mol)	106,4	112,7	116,7
M_w/M_n	1,06	1,14	1,14
T_g (°C)	-38,1	-38,7	-40,6
teor de estireno (%)	21,8	21,5	20,5
teor de 1,2-ligação (%)	48,0	48,4	47,7

Exemplos 15-20: Composições Carregadas

Os polímeros dos Exemplos 12-14 foram usados com a formulação mostrada na Tabela 1c acima para fornecer composições das quais os vulcanizados designados como Exemplos 15-17 respectivamente abaixo foram preparados.

Os mesmos polímeros foram usados com a formulação mostrada acima na Tabela 1b para fornecer outras composições das quais os vulcanizados designados como Exemplos 18-20 abaixo foram preparados.

A mistura, vulcanização e teste nestas composições carregadas foram conduzidos similares àqueles descritos acima junto com os Exemplos 6-11. As propriedades físicas estão resumidas abaixo na Tabela 5.

Tabela 5: Dados do teste dos Exemplos 15-20

	15	16	17	18	19	20
<i>Formulação de composto</i>	- Tabela 1c -			- Tabela 1b -		
<i>Polímero usado (exemplo no.)</i>	12	13	14	12	13	14
Resistência Shore A @ 23°C	53,1	57,1	58,0	55,8	59,3	59,1
Religação @ 50°C	54,6	60,0	61,0	52,0	56,2	56,4
<i>Teste de tensão, 23°C</i>						
Módulo, 50% de esforço (MPa)	1,305	1,691	1,695	1,595	1,943	1,900
Módulo, 100% de esforço (MPa)	2,217	3,390	3,514	2,694	3,793	3,784
Módulo, 200% de esforço (MPa)	5,343	8,367	9,156	5,350	7,899	8,336
Módulo, 300% de esforço (MPa)	9,978	--	--	9,102	13,06	--

	15	16	17	18	19	20
<i>Formulação de composto</i>	- Tabela 1c -			- Tabela 1b -		
<i>Polímero usado (exemplo no.)</i>	12	13	14	12	13	14
T _b (MPa)	12,5	13,7	13,6	10,6	15,6	12,3
E _b (%)	345,1	293,1	270,6	331,4	343,7	274,6
<i>Exame da temperatura, 10 Hz</i>						
Temp. em pico tan δ (°C)	-22,87	-22,35	-23,59	-19,96	-19,87	-20,05
G' @ -20°C e 0,20% de esforço (MPa)	40,7	31,4	22,1	63,1	55,6	34,6
<i>Exame de esforço, 60°C e 10 Hz</i>						
G' @ 6,96% de esforço (MPa)	1,91	2,18	2,08	1,99	2,28	2,18
tan δ @6,96% de esforço	0,110	0,0741	0,0702	0,115	0,0735	0,0730

Os dados da Tabela 5 exibem tendências similares àquelas vistas acima junto com a Tabela 3.

Exemplo 21: Síntese de 3,4-bis(trimetilsililóxi)benzaldeído

Para um frasco seco foram carregados ~4,83 g de 3,4-dihidroxibenzaldeído, ~4,80 g de imidazol, e 50 mL de THF em nitrogênio. A solução foi resfriada a -78°C antes que ~43,8 mL de uma solução a 1,6 M de n-butil lítio fosse adicionada em gotas.

A mistura de reação foi aquecida à temperatura ambiente antes que ~7,61 g de clorotrimetilsilano fossem adicionados em gotas, e em seguida a mistura de reação foi agitada durante ~2 horas em temperatura ambiente.

Após LiCl ter precipitado para o fundo do recipiente, o 3,4-bis(trimetilsililóxi)benzaldeído a ~0,33 M (BTMSBA) foi usado imediatamente como um composto de terminação nos Exemplos 26-27 abaixo.

Exemplos 22-27: Cis-1,4-polibutadienos

Os catalisadores foram preparados adicionando-se às garrafas secas, tampadas, estimuladas com N₂ os seguintes ingredientes:

Tabela 6: Ingredientes do catalisador

		A	B	C	D
butadieno em hexano	% em peso	21,4	22,2	21,4	22,2
	quantidade (g)	1,6	3,0	3,6	3,6
MAO (1,51 M), mL		5,96	4,68	5,67	5,67
Versatato de neodímio (0,050 M), mL		5,15	4,04	4,90	4,90
Hidreto de di-isobutilalumínio (1,0 M), mL		5,40	4,24	5,14	5,14
Cloreto de dietilalumínio (1,0 M), mL		1,03	0,81	0,98	0,98

As misturas foram envelhecidas durante 15 minutos em temperatura ambiente antes do uso nas seguintes polimerizações.

A um reator purgado com N₂ equipado com um agitador foi adicionado 1,22 kg de hexano e 2,86 kg da solução de butadieno (21,4% em peso em hexano). O reator foi carregado com a mistura do catalisador A, e a temperatura da jaqueta foi fixada em 60°C. A polimerização foi permitida continuar durante ~60 minutos. O cimento de polímero foi resfriado em temperatura ambiente antes de ser extinto e secado em tambor como descrito anteriormente. Isto é designado Exemplo 22 abaixo.

A polimerização anterior foi essencialmente repetida mais três vezes. Na primeira, 1,32 kg de hexano, 2,76 kg de solução de butadieno (22,2% em peso em hexano), bem como mistura de catalisador B foram usados. Isto é designado Exemplo 23 abaixo.

No segundo, a mistura de catalisador C foi usada e, antes da coagulação, DEAB a 0,5 M em tolueno (1,25 mL por 100 g de cimento de polímero) foi adicionado e permitido reagir durante ~30 minutos em u banho de água a 65°C. Isto é designado Exemplo 24 abaixo.

NO terceiro, 1,32 kg de hexano, 2,76 kg de solução de butadieno (22,2% em peso em hexano), bem como catalisador mistura D foram usados. Três porções separadas do cimento de polímero foram transferidas para as garrafas e processadas como segue antes de ser extinta e secada em tambor como descrito anteriormente.

Exemplo 25: BTBDMSBA a 1,0 M (de Exemplo 2) em hexano (0,3 mL por

100 g de cimento de polímero) foi adicionado e permitido reagir com o cimento durante ~30 min em um banho de água a 65°C antes da solução de TBAF (1,0 M em THF, 0,7 mL por 100 g de cimento de polímero) ter sido adicionada, e a garrafa foi girada em um banho de água a 25°C durante ~4

5 horas.

Exemplo 26: BTMSBA a 0,33 M (do Exemplo 21) em hexano (0,91 mL por 100 g de cimento de polímero) foi adicionado e permitido reagir com o cimento durante ~30 min em um banho de água a 65°C.

Exemplo 27: BTMSBA a 0,33 M (do Exemplo 21) em hexano (0,91 mL por 100 g de cimento de polímero) foi adicionado e permitido reagir com o cimento durante ~30 min em um banho de água a 65°C antes que HCl a 1,0 M em isopropanol (1,0 mL por 100 g de cimento de polímero) fosse adicionado, e a garrafa foi girada em um banho de água a 50°C durante ~30 min.

As propriedades destes polibutadienos estão resumidas na seguinte tabela. Como antes, os pesos moleculares foram determinados por GPC, porém a microestrutura dos polímeros foi determinada por análise espectroscópica de IR. Os valores de resistência ao fluxo frio foram determinados como descrito acima.

Tabela 7: Propriedades dos polímeros dos Exemplos 22-27

	22	23	24	25	26	27
M _n (kg/mol)	117,8	132,9	117,4	121,3	108,6	120,5
M _w /M _n	2,14	2,18	2,16	2,22	2,49	2,25
ML ₁₊₄ @ 100°C	28,2	45,7	27,9	41,6	50,6	33,7
Fluxo frio (mm)	1,94	2,34	1,93	2,62	2,98	2,25
teor de cis 1,4-ligação (%)	94,8	96,7	94,9	95,2	95,6	95,3
teor de trans 1,4-ligação (%)	4,6	2,8	4,6	4,3	3,9	4,2
teor de 1,2-ligação (%)	0,6	0,5	0,6	0,5	0,5	0,5

20 Exemplos 28-33: *Composições Carregadas*

Os polímeros dos Exemplos 22-27 foram usados com a formulação mostrada acima na Tabela 1d para fornecer as composições das quais foram preparados vulcanizados designados, respectivamente, como Exemplos 28-33 abaixo.

A mistura, vulcanização, e teste nestas composições carregadas foram conduzidos similares àqueles descritos acima junto com os Exemplos 6-11, com propriedades físicas resumidas na seguinte tabela.

Tabela 8: Dados do teste dos Exemplos 28-33

	28	29	30	31	32	33
<i>Polímero usado (exemplo no.)</i>	22	23	24	25	26	27
ML ₁₊₄ @ 130°C	53,5	71,2	54,9	70,7	65,0	60,5
<i>Teste de tensão, 23°C</i>						
Módulo, 300% de esforço (MPa)	10,48	10,61	10,24	11,27	10,72	10,74
T _b (MPa)	17,87	18,76	14,30	14,01	13,98	14,64
E _b (%)	447	456	383	354	365	377
tan δ@50°C, 3% de esforço, 15 Hz	0,1315	0,1137	0,1120	0,1013	0,1029	0,1034
Dynastat tan δ, 50°C e 10 Hz	0,1123	0,0993	0,1008	0,0896	0,0885	0,0911

5 Os dados da Tabela 8 mostram, entre outras coisas, que os vulcanizados feitos com cis-1,4-polibutadienos funcionalizados com grupos arila que incluem substituintes de hidroxila diretamente ligados aos átomos de carbono de anel adjacentes (Exemplos 31-33) exibem reduções bastante significantes em tan δ em 50°C (que corresponde às reduções em histerese) relativo aos vulcanizados feitos de polímeros de controle não funcionalizados (Exemplos 28-29) ou ainda de um polímero funcionalizado comparativo (Exemplo 30).

B. Exemplos 34-50 (iniciadores)

15 As soluções de butadieno (todos em hexano), estireno (33% em hexano), hexano, n-butilítio (n-BuLi, 1,60 M em hexano), 2,2-bis(2'-tetra-hidrofúril)propano (solução a 1,6 M em hexano, armazenado em CaH₂), e solução de hidroxitolueno butilado (BHT) em hexano foram usados nestes exemplos.

20 Os materiais de partida e reagentes comercialmente disponíveis incluíram os seguintes, todos dos quais foram usados sem outra purificação a menos que de outro modo notado em um exemplo específico: de Sigma-Aldrich Co. - 3,4-di-hidroxibenzaldeído (97%), 1,3-propanoditiol (99%), monidrato de ácido *p*-toluenossulfônico (98,5%), acetato de etila

(99,5%), e 4-di(metilamino)piridina (DMAP, 99%), e de ACROS Organics - cloreto de terc-butildimetilsilila (98%) e TBAF (1 M em THF, contendo ~5% de água).

- 5 O teste foi realizado em composições carregadas feitas de acordo com as formulações mostradas nas Tabelas 9a (uma formulação empregando somente sílica como uma carga particulada) e 9b (uma formulação empregando somente negro de fumo como uma carga particulada).

Tabela 9a: Composição para vulcanizados, carga de sílica

<i>Batelada mestre</i>	Quantidade (phr)
polímero sintetizado	80
poli(isopreno) (borracha natural)	20
Sílica	52,5
Cera	2
<i>N</i> -fenil- <i>N'</i> -(1,3-dimetilbutil)- <i>p</i> -fenilenediamina	0,95
ácido esteárico	2
Óleo negro	10
<i>Remoagem</i>	
Sílica	2,5
silano	5
<i>Final</i>	
enxofre	1,5
ZnO	2,5
2,2'-ditiobisbenzotiazol	2,0
<i>N</i> -t-butylbenzotiazol-2-sulfenamida	0,7
<i>N,N'</i> -difetilguanidina	1,4
TOTAL	183,05

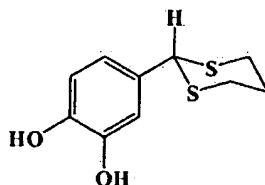
Tabela 9b: Composição para vulcanizados, carga de negro de fumo

<i>Batelada mestre</i>	Quantidade (phr)
polímero sintetizado	100
negro de fumo (tipo N343)	50
cera	2

<i>Batelada mestre</i>	Quantidade (phr)
<i>N</i> -fenil- <i>N'</i> -(1,3-dimetilbutil)- <i>p</i> -fenilenodiamina	0,95
ácido esteárico	2
óleo negro	10
<i>Final</i>	
enxofre	1,5
ZnO	2,5
2,2'-ditiobisbenzotiazol	0,5
<i>N</i> - <i>t</i> -butilbenzotiazol-2-sulfenamida	0,5
<i>N,N'</i> -difenilguanidina	0,3
TOTAL	170,25

Exemplo 34: 3,4-di(terc-butildimetilsilóxi)fenil-1,3-ditiano

A um frasco de 500 mL seco incluindo uma barra de agitação magnética e um condensador de refluxo foram adicionados 8,2 g de 3,4-dihidroxibenzaldeído, 1,6 g de monoidrato de ácido *p*-toluenossulfônico, e 100 mL de THF, seguido por 6 mL de 1,3-propanoditiol em 30 mL THF. Esta mistura foi refluxada sob nitrogênio durante ~12 horas. Após o resfriamento em temperatura ambiente, a mistura foi filtrada, com o filtrado sendo lavado duas vezes com NaHCO₃ saturado (100 mL) e uma vez com solução NaCl de saturada (100 mL) antes de ser secada em MgSO₄ anidro. O solvente foi evaporado, e o resíduo foi purificado usando cromatografia de coluna de sílica-gel usando 50% de acetato de etila em hexano como solvente de eluição. Um produto oleoso (13,3 g, 99% de produto) foi obtido, e ¹H e ¹³C RMN em CDCl₃ confirmou a estrutura como



A um frasco de 500 mL seco incluindo uma barra de agitação magnética foram adicionados 13,3 g deste ditiano, 0,5 g de DMAP, 100 mL de THF, e 30 mL de trietilamina, seguido por adição com seringa de uma solução de 18,7 g de cloreto de terc-butildimetilsilila em 50 mL de THF. Esta mistura foi permitida agitar (em nitrogênio) em temperatura ambiente durante

cerca de uma hora. O sólido foi filtrado da mistura, e o solvente foi evaporado antes que o filtrado fosse purificado usando cromatografia de coluna de sílica gel usando 5% de acetato de etila em hexano solvente de eluição. Um sólido branco (24,9 g, 92% de produto) foi obtido, e ^1H e ^{13}C RMN em CDCl_3 confirmou que este produto é 3,4-di(terc-butildimetilsilóxi)fenil-1,3-ditiano.

Os análogos de 3,5-, 2,5-, 2,3-, etc., de 3,4-di(terc-butildimetilsilóxi)fenil-1,3-ditiano podem ser preparados similarmente, usando os di-hidroxibenzaldeídos correspondentes. Além disso, 4-(terc-butildimetilsilóxi)fenil-1,3-ditiano pode ser preparado usando-se 4-hidroxibenzaldeído como um material de partida. Todos os benzaldeídos podem ser obtidos de um fornecedor comercial tal como, por exemplo, Sigma-Aldrich.

Exemplo 35: BTBDMSBA (alternativa para síntese do Exemplo 2)

A um frasco de 500 mL seco incluindo uma barra de agitação magnética foram adicionados ~8,2 g de 3,4-di-hidroxibenzaldeído, ~0,5 g de DMAP, 100 mL de THF, e 30 mL de trietilamina, seguido por adição com seringa de uma solução de ~19,0 g de cloreto de terc-butildimetilsilila em 50 mL de THF. Esta mistura foi permitida agitar (em nitrogênio) em temperatura ambiente durante cerca de uma hora. O sólido foi filtrado da mistura, e o solvente foi evaporado antes do filtrado ter sido purificado usando cromatografia de coluna de sílica gel usando 10% de acetato de etila em hexano como solvente de eluição. Um sólido ceroso, oleoso, semissólido (21,3 g, 97% de produção) foi obtido. ^1H e ^{13}C RMN confirmaram que o produto é BTBDMSBA.

Exemplo 36: SBR (controle)

A um reator purgado com N_2 equipado com um agitador foi adicionado 1,47 kg de hexano, 0,41 kg de solução de estireno, e 2,60 kg de solução de butadieno (20,9% em hexano). O reator foi carregado com ~3,2 mL de solução de n-BuLi seguido por 1,1 mL de solução de 2,2-bis(2'-tetra-hidrofuril)propano. A jaqueta do reator foi aquecida a 50°C e, após ~30 minutos, a temperatura da batelada alcançou o máximo em $\sim 64^\circ\text{C}$. Após um adicional de ~30 minutos, o cimento de polímero foi gotejado em isopropanol

contendo BHT e secado em tambor.

Este polímero é designado amostra 36 na Tabela 10 abaixo.

Exemplos 37-40: 3,4-di(terc-butildimetilsilóxi)fenil-1,3-ditiano como precursor iniciador

5 A um reator purgado com N₂ similar àquele empregado no Exemplo 36 foi adicionado 1,37 kg de hexano, 0,41 kg de solução de estireno, e 2,71 kg de solução de butadieno (20,1% em hexano). O reator foi carregado com 5,9 mL de uma solução a 1,0 M do ditiano do Exemplo 34 em hexano seguido por 3,9 mL de solução de n-BuLi. Após ~5 minutos, 1,1 mL de
10 solução de 2,2-bis(2'-tetra-hidrofuril)propano foram adicionados. A jaqueta do reator foi aquecida a 50°C e, após ~35 minutos, a temperatura de batelada alcançou o nível máximo em ~67°C.

Após um adicional de ~30 minutos, as porções do cimento de polímero foram transferidas para garrafas de vidro e terminadas com
15 amostras 37 e 38 - isopropanol,
amostra 39 - BTBDMSBA (do Exemplo 35), 1,0 M em hexano (usando uma relação de 1:1 de benzaldeído para átomos Li), e
amostra 40 - SnCl₄, 0,25 M em hexano (usando uma relação de 1:1
20 de Sn para Li).

Cada amostra foi agitada durante um adicional ~30 min em um banho de água a 50°C. Os grupos de proteção das amostras 5-7 foram hidrolisados por reação em temperatura ambiente (~2 horas) com solução de TBAF (~20% de excesso molar relativo à quantidade calculada de grupos de
25 proteção).

Cada cimento de polímero foi coagulado e secado como no Exemplo 36.

As propriedades dos polímeros dos Exemplos 36-40 são resumidas abaixo na Tabela 10, em que M_p representa o peso molecular máximo.
30

Tabela 10: Propriedades do Polímero

	36	37	38	39	40
M_n (kg/mol)	134	98	99	102	137
M_p (kg/mol)	144	103	103	103	109
M_w/M_n	1,05	1,11	1,14	1,18	2,18
T_g (°C)	-37,7	-41,0	-41,1	-40,8	-41,4
% de acoplamento	0	5,0	5,0	14,9	amplo

A amostra 39 mostrou excelentes resultados de fluxo frio quando submetida ao procedimento de teste descrito acima.

Exemplos 41-49: Preparação e teste de vulcanizados

- 5 Ao usar as formulações das Tabelas 9a e 9b acima, os compostos vulcanizáveis elastoméricos contendo cargas de reforço foram preparados das amostras 36-40. Aqueles preparados da formulação da Tabela 9a são denominados Exemplos 41-45 respectivamente, ao mesmo tempo em que aqueles preparados da formulação da Tabela 9b são denominados Exemplos 46-50 respectivamente. Os compostos foram curados durante ~15 minutos em 171°C.

Os resultados do teste de exame de esforço são tabulados nas Tabelas 11a e 11b, ao mesmo tempo em que os resultados do teste de exame da temperatura são tabulados nas Tabelas 12a e 12b.

Tabela 11a: Resultados do teste de exame de esforço @ 60°C, Exemplos 41-45

Mancha (%)	41 (amostra 36)		42 (amostra 37)		43 (amostra 38)		44 (amostra 39)		45 (amostra 40)	
	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)
0,249	0,0706	8,25	0,0648	7,79	0,0621	3,88	0,0449	3,42	0,0481	3,75
0,497	0,0859	7,73	0,0790	7,32	0,0676	3,79	0,0475	3,37	0,0514	3,69
0,745	0,0983	7,26	0,0917	6,87	0,0741	3,69	0,0508	3,32	0,0551	3,63
0,994	0,1081	6,88	0,1011	6,50	0,0795	3,59	0,0543	3,27	0,0579	3,57
1,243	0,1155	6,56	0,1082	6,21	0,0840	3,51	0,0573	3,22	0,0605	3,51
1,491	0,1208	6,30	0,1137	5,97	0,0877	3,43	0,0598	3,17	0,0627	3,46
1,739	0,1249	6,08	0,1182	5,76	0,0906	3,37	0,0620	3,13	0,0646	3,41
1,986	0,1282	5,89	0,1217	5,58	0,0930	3,31	0,0639	3,09	0,0662	3,37
2,238	0,1306	5,72	0,1247	5,42	0,0950	3,25	0,0654	3,05	0,0676	3,34
2,486	0,1329	5,57	0,1272	5,28	0,0965	3,20	0,0667	3,02	0,0688	3,30
2,734	0,1345	5,44	0,1292	5,15	0,0979	3,16	0,0678	2,99	0,0696	3,27
2,982	0,1361	5,32	0,1310	5,03	0,0992	3,12	0,0687	2,96	0,0705	3,23
3,231	0,1375	5,20	0,1324	4,92	0,1000	3,08	0,0694	2,93	0,0713	3,20
3,482	0,1385	5,10	0,1338	4,82	0,1007	3,04	0,0699	2,91	0,0718	3,18
3,729	0,1396	5,00	0,1350	4,73	0,1013	3,01	0,0705	2,88	0,0723	3,15

Tabela 11a: Resultados do teste de exame de esforço @ 60°C, Exemplos 41-45

Mancha (%)	41 (amostra 36)		42 (amostra 37)		43 (amostra 38)		44 (amostra 39)		45 (amostra 40)	
	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)
3,977	0,1406	4,91	0,1361	4,64	0,1020	2,97	0,0709	2,86	0,0726	3,12
4,225	0,1412	4,82	0,1368	4,56	0,1024	2,94	0,0713	2,84	0,0730	3,10
4,477	0,1418	4,74	0,1376	4,48	0,1028	2,91	0,0714	2,82	0,0732	3,08
4,725	0,1424	4,66	0,1385	4,41	0,1031	2,88	0,0718	2,80	0,0735	3,06
4,972	0,1430	4,59	0,1391	4,34	0,1033	2,86	0,0718	2,78	0,0736	3,03
5,469	0,1439	4,46	0,1400	4,21	0,1036	2,81	0,0722	2,74	0,0739	2,99
5,968	0,1444	4,33	0,1406	4,09	0,1040	2,76	0,0724	2,71	0,0741	2,96
6,464	0,1448	4,22	0,1412	3,98	0,1042	2,72	0,0724	2,68	0,0742	2,92
6,964	0,1453	4,11	0,1415	3,88	0,1041	2,68	0,0725	2,65	0,0742	2,89
7,460	0,1453	4,01	0,1416	3,78	0,1043	2,64	0,0728	2,62	0,0743	2,86
7,962	0,1455	3,92	0,1418	3,69	0,1043	2,60	0,0727	2,59	0,0741	2,82
8,458	0,1454	3,84	0,1419	3,61	0,1040	2,57	0,0727	2,57	0,0741	2,80
8,958	0,1453	3,76	0,1416	3,53	0,1039	2,53	0,0726	2,54	0,0740	2,77

Tabela 11a: Resultados do teste de exame de esforço @ 60°C, Exemplos 41-45

Mancha (%)	41 (amostra 36)		42 (amostra 37)		43 (amostra 38)		44 (amostra 39)		45 (amostra 40)	
	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)
9,453	0,1452	3,69	0,1415	3,46	0,1036	2,50	0,0726	2,52	0,0737	2,74
9,950	0,1449	3,61	0,1412	3,39	0,1033	2,47	0,0723	2,49	0,0738	2,71
10,449	0,1448	3,55	0,1408	3,33	0,1031	2,44	0,0722	2,47	0,0736	2,69
10,946	0,1444	3,48	0,1405	3,27	0,1028	2,41	0,0721	2,45	0,0734	2,67
11,446	0,1440	3,42	0,1401	3,21	0,1026	2,39	0,0720	2,43	0,0733	2,64
11,943	0,1435	3,37	0,1397	3,16	0,1023	2,36	0,0717	2,41	0,0731	2,62
12,442	0,1433	3,31	0,1393	3,10	0,1020	2,34	0,0717	2,39	0,0730	2,60
12,940	0,1427	3,26	0,1390	3,06	0,1017	2,31	0,0715	2,37	0,0727	2,58
13,439	0,1422	3,21	0,1383	3,01	0,1013	2,29	0,0713	2,35	0,0726	2,56
13,933	0,1416	3,16	0,1377	2,96	0,1011	2,27	0,0712	2,33	0,0724	2,53
14,432	0,1415	3,12	0,1373	2,92	0,1008	2,24	0,0710	2,31	0,0722	2,51

Tabela 11b: Resultados do teste de exame de esforço @ 60°C, Exemplos 46-50

man- cha (%)	46 (amostra 36)		47 (amostra 37)		48 (amostra 38)		49 (amostra 39)		50 (amostra 40)	
	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)	tan δ	G' (MPa)
0,249	0,1046	5,72	0,0936	5,60	0,0872	3,36	0,0663	3,16	0,0702	3,18
0,497	0,1336	5,23	0,1176	5,20	0,0920	3,27	0,0706	3,10	0,0726	3,12
0,746	0,1584	4,81	0,1393	4,83	0,1000	3,18	0,0758	3,04	0,0769	3,07
0,995	0,1769	4,48	0,1584	4,51	0,1096	3,09	0,0819	2,98	0,0810	3,02
1,243	0,1902	4,22	0,1705	4,27	0,1155	3,01	0,0857	2,92	0,0848	2,96
1,490	0,1999	4,01	0,1805	4,07	0,1197	2,94	0,0899	2,88	0,0890	2,92
1,741	0,2070	3,85	0,1880	3,90	0,1239	2,89	0,0922	2,84	0,0924	2,87
1,987	0,2124	3,70	0,1950	3,75	0,1286	2,83	0,0949	2,79	0,0945	2,83
2,238	0,2163	3,58	0,1990	3,63	0,1313	2,78	0,0972	2,76	0,0973	2,79
2,485	0,2191	3,47	0,2024	3,53	0,1333	2,74	0,0994	2,73	0,0997	2,75
2,736	0,2211	3,38	0,2055	3,43	0,1352	2,70	0,1010	2,70	0,1020	2,72
2,984	0,2224	3,30	0,2073	3,35	0,1370	2,66	0,1019	2,67	0,1038	2,69
3,234	0,2232	3,22	0,2090	3,27	0,1381	2,63	0,1030	2,65	0,1049	2,66
3,481	0,2235	3,15	0,2094	3,21	0,1391	2,60	0,1035	2,62	0,1069	2,63
3,732	0,2237	3,09	0,2101	3,15	0,1390	2,58	0,1041	2,60	0,1080	2,61
3,978	0,2235	3,04	0,2111	3,09	0,1412	2,55	0,1048	2,58	0,1088	2,58
4,227	0,2232	2,99	0,2111	3,04	0,1408	2,52	0,1049	2,56	0,1100	2,56
4,479	0,2226	2,94	0,2099	2,99	0,1415	2,50	0,1051	2,55	0,1102	2,54
4,723	0,2219	2,90	0,2096	2,95	0,1416	2,48	0,1056	2,53	0,1115	2,52
4,972	0,2212	2,86	0,2101	2,91	0,1418	2,46	0,1045	2,51	0,1123	2,50
5,474	0,2194	2,78	0,2093	2,83	0,1414	2,42	0,1053	2,49	0,1127	2,46
5,970	0,2174	2,72	0,2072	2,77	0,1415	2,39	0,1054	2,46	0,1128	2,43
6,471	0,2153	2,66	0,2055	2,71	0,1415	2,36	0,1049	2,43	0,1135	2,40
6,965	0,2131	2,61	0,2025	2,66	0,1400	2,33	0,1041	2,41	0,1139	2,37
7,468	0,2109	2,56	0,2031	2,61	0,1396	2,30	0,1040	2,39	0,1130	2,34
7,964	0,2086	2,51	0,1988	2,57	0,1375	2,28	0,1031	2,37	0,1132	2,32
8,467	0,2066	2,47	0,1969	2,53	0,1383	2,26	0,1018	2,35	0,1130	2,30
8,958	0,2045	2,44	0,1959	2,49	0,1369	2,24	0,1020	2,34	0,1125	2,28
9,457	0,2025	2,40	0,1943	2,46	0,1360	2,22	0,1014	2,32	0,1122	2,26
9,951	0,2004	2,37	0,1909	2,43	0,1346	2,20	0,1005	2,30	0,1126	2,24
10,451	0,1986	2,34	0,1896	2,39	0,1345	2,18	0,0989	2,29	0,1115	2,22
10,950	0,1966	2,31	0,1879	2,37	0,1340	2,17	0,0991	2,28	0,1105	2,20

	46		47		48		49		50	
11,446	0,1949	2,29	0,1859	2,34	0,1336	2,15	0,0970	2,27	0,1104	2,19
11,947	0,1933	2,26	0,1838	2,32	0,1321	2,14	0,0970	2,25	0,1098	2,17
12,452	0,1915	2,24	0,1825	2,29	0,1307	2,12	0,0964	2,24	0,1094	2,16
12,949	0,1900	2,22	0,1803	2,27	0,1298	2,11	0,0964	2,23	0,1088	2,15
13,441	0,1885	2,19	0,1796	2,25	0,1296	2,10	0,0957	2,22	0,1084	2,13
13,944	0,1869	2,17	0,1777	2,23	0,1278	2,08	0,0953	2,21	0,1079	2,12
14,435	0,1855	2,15	0,1764	2,21	0,1286	2,07	0,0947	2,20	0,1070	2,11

Tabela 12a: Resultados ($\tan \delta$) de teste de exame da temperatura @ 2% de esforço, Exemplos 41-45

Temp. (°C)	41 (amostra 36)	42 (amostra 37)	43 (amostra 38)	44 (amostra 39)	45 (amostra 40)
-80,20	0,0187	0,0207	0,0201	0,0205	0,0324
-74,01	0,0185	0,0201	0,0199	0,0195	0,0243
-70,05	0,0191	0,0208	0,0209	0,0203	0,0234
-66,01	0,0209	0,0231	0,0230	0,0225	0,0245
-59,99	0,0308	0,0365	0,0373	0,0351	0,0345
-55,97	0,0502	0,0601	0,0608	0,0569	0,0547
-50,01	0,0829	0,0929	0,0829	0,0843	0,0848
-45,99	0,0901	0,1047	0,0950	0,1003	0,0987
-39,97	0,1239	0,1740	0,1882	0,1989	0,1851
-36,00	0,2060	0,3244	0,3500	0,3656	0,3425
-30,00	0,5200	0,7187	0,7458	0,7452	0,7535
-25,98	0,7445	0,7871	0,8235	0,8275	0,8960
-19,99	0,5936	0,5287	0,5819	0,6278	0,6999
-16,00	0,4247	0,3918	0,4339	0,4885	0,5450
-9,95	0,2718	0,2666	0,2951	0,3404	0,3766
-4,94	0,3203	0,3359	0,3527	0,3707	0,3752
0,07	0,2603	0,2796	0,2890	0,2958	0,2903
5,07	0,2203	0,2395	0,2443	0,2415	0,2300
10,04	0,1943	0,2120	0,2140	0,2029	0,19
15,10	0,1767	0,1931	0,1931	0,1755	0,1605
20,10	0,1655	0,1801	0,1782	0,1551	0,1402
25,09	0,1569	0,1700	0,1665	0,1389	0,1252
30,01	0,1509	0,1622	0,1575	0,1258	0,1133
35,15	0,1457	0,1558	0,1503	0,1154	0,1036
40,07	0,1407	0,1492	0,1430	0,1058	0,0952

Temp. (°C)	41 (amostra 36)	42 (amostra 37)	43 (amostra 38)	44 (amostra 39)	45 (amostra 40)
45,14	0,1351	0,1429	0,1357	0,0985	0,0883
50,10	0,1303	0,1375	0,1294	0,0916	0,0821
55,07	0,1265	0,1329	0,1237	0,0864	0,0774
60,12	0,1228	0,1290	0,1199	0,0828	0,0738
65,09	0,1192	0,1256	0,1161	0,0799	0,0710
70,10	0,1156	0,1220	0,1131	0,0771	0,0686
75,10	0,1128	0,1189	0,1101	0,0751	0,0661
80,06	0,1097	0,1160	0,1074	0,0735	0,0640
85,10	0,1072	0,1134	0,1046	0,0714	0,0623
90,13	0,1046	0,1109	0,1024	0,0699	0,0606
95,11	0,1026	0,1090	0,0997	0,0687	0,0590
100,12	0,1002	0,1072	0,0974	0,0672	0,0579

Tabela 12b: Resultados ($\tan \delta$) dos resultados de exame da temperatura @ 2% de esforço, Exemplos 46-50

Temp. (°C)	46 (amostra 36)	47 (amostra 37)	48 (amostra 38)	49 (amostra 39)	50 (amostra 40)
-78,44	0,0182	0,0187	0,0165	0,0159	0,0187
-74,09	0,0170	0,0165	0,0158	0,0154	0,0173
-70,14	0,0167	0,0164	0,0160	0,0158	0,0170
-64,26	0,0168	0,0169	0,0168	0,0164	0,0176
-60,66	0,0169	0,0177	0,0173	0,0171	0,0185
-56,74	0,0180	0,0190	0,0189	0,0186	0,0200
-50,59	0,0213	0,0240	0,0243	0,0244	0,0250
-44,91	0,0309	0,0428	0,0440	0,0487	0,0462
-40,68	0,0489	0,0921	0,0970	0,1099	0,1025
-35,00	0,1647	0,3453	0,3715	0,4101	0,3844
-30,72	0,3787	0,6395	0,6771	0,7364	0,7090
-24,91	0,7538	0,7431	0,8122	0,8955	0,9322
-19,25	0,6686	0,5047	0,5749	0,6696	0,7222
-14,94	0,5007	0,3779	0,4447	0,5288	0,5718
-11,06	0,3779	0,2922	0,3472	0,4211	0,4543
-9,02	0,3269	0,2580	0,3082	0,3707	0,4036
-3,77	0,4069	0,3582	0,3678	0,3744	0,3829
1,09	0,3381	0,3070	0,3021	0,2904	0,2900
5,75	0,2935	0,2723	0,2583	0,2352	0,2304

Temp. (°C)	46 (amostra 36)	47 (amostra 37)	48 (amostra 38)	49 (amostra 39)	50 (amostra 40)
10,52	0,2640	0,2525	0,2308	0,2005	0,1932
15,45	0,2485	0,2409	0,2142	0,1776	0,1690
20,34	0,2398	0,2338	0,2027	0,1609	0,1535
25,38	0,2341	0,2298	0,1942	0,1505	0,1424
30,21	0,2303	0,2274	0,1892	0,1404	0,1342
35,17	0,2277	0,2247	0,1829	0,1323	0,1272
40,28	0,2241	0,2213	0,1767	0,1239	0,1203
45,51	0,2194	0,2154	0,1706	0,1173	0,1140
50,51	0,2133	0,2093	0,1642	0,1112	0,1088
55,07	0,2076	0,2038	0,1594	0,1063	0,1045
59,99	0,2034	0,1995	0,1550	0,1026	0,1011
64,91	0,2004	0,1954	0,1507	0,0986	0,0975
70,23	0,1954	0,1921	0,1477	0,0953	0,0950
75,01	0,1917	0,1887	0,1442	0,0926	0,0940
80,03	0,1890	0,1851	0,1414	0,0900	0,0899
85,19	0,1850	0,1815	0,1368	0,0878	0,0871
90,21	0,1807	0,1784	0,1343	0,0858	0,0852
95,18	0,1767	0,1735	0,1306	0,0830	0,0825

As Tabelas 11a, 11b, 12a e 12b mostraram que os vulcanizados empregando interpolímeros de SBR iniciados com o iniciador funcional exibem reduções significantes em histerese, relativo aos compostos empregando um SBR de controle iniciado com n-BuLi e que este efeito é realçado quando um grupo funcional resultante da funcionalização de terminal também está presente e/ou os grupos de proteção foram hidrolisados para fornecer grupos hidroxila. Tendências positivas similares podem ser vistas nos dados G' nas Tabelas 11a e 11b.

Um grupo mais completo de dados de desempenho físico foi obtido nos Exemplos 41, 43-44, 46 e 48-49. Estes dados estão resumidos abaixo na Tabela 13.

Tabela 13: Propriedades de composto e vulcanizado

	41	43	44	46	48	49
<i>polímero sintético (amostra no.)</i>	36	38	39	36	38	39
MDR2000 @ 171°C (final)						
ML (kg·cm)	1,81	1,60	2,96	0,82	1,55	2,98
MH (kg·cm)	23,27	21,98	22,58	16,64	18,05	18,24
t ₉₀ (min)	7,32	4,82	4,29	5,88	6,72	8,16
ML ₁₊₄ @ 100°C (final)	17,0	33,3	88,1	21,3	45,2	104,0
Tensão @ 23°C (final, não envelhecido)						
M ₅₀ (MPa)	1,84	1,44	1,40	1,74	1,52	1,62
M ₃₀₀ (MPa)	11,86	13,80	15,45	11,51	14,78	18,35
T _b (MPa)	12,0	17,2	17,1	18,0	21,1	21,2
E _b (%)	328	341	332	471	387	358
Tensão @ 100°C (final, não envelhecido)						
M ₅₀ (MPa)	1,71	1,45	1,48	1,36	1,45	1,53
M ₂₀₀ (MPa)	6,43	7,25	6,69	5,90	7,66	8,82
T _b (MPa)	6,8	7,5	6,8	8,4	10,1	10,3
E _b (%)	196	201	183	278	270	225
Exame de esforço (60°C, 10 Hz, final)						
G' @ 5% de esforço (MPa)	4,502	2,855	2,778	2,880	2,903	2,513
G'' @ 5% de esforço (MPa)	0,698	0,295	0,199	0,683	0,610	0,263
tan δ	0,1550	0,1033	0,0718	0,2373	0,2099	0,1045
ΔG' (MPa)	5,304	1,617	1,091	3,939	1,279	0,956
Exame de Temp. (2% de esforço, 10 Hz, final)						
G' @ 0°C (MPa)	14,930	10,029	8,704	15,808	11,632	8,390
G'' @ 0°C (MPa)	4,783	2,904	2,593	6,110	3,685	2,645
tan δ @ 0°C (MPa)	0,3183	0,2895	0,2976	0,3844	0,3152	0,3127
G' @ 60°C (MPa)	7,391	5,511	5,082	6,061	4,946	4,233
G'' @ 60°C (MPa)	1,029	0,662	0,421	1,355	0,767	0,437
tan δ @ 60°C (MPa)	0,1392	0,1199	0,0829	0,2236	0,1551	0,1031
Dynastat (60°C, final)						
tan δ	0,1161	0,0829	0,0553	0,2129	0,1285	0,0943
Borracha ligada (%)	18,4	32,6	43,9	5,4	22,2	43,6

C. Exemplos 51-87 (monômeros)

As soluções de butadieno (todas em hexano), solução de estire-

no (33% em hexano), hexano, n-butil lítio (n-BuLi, 1,60 M em hexano), 2,2-bis(2'-tetra-hidrofúril)propano (solução a 1,6 M em hexano, armazenada em CaH₂), e solução de BHT em hexano usada nestes exemplos eram de inventário da sala de estoque.

5 Os materiais de partida e reagentes comercialmente disponíveis incluíram os seguintes, todos dos quais foram usados sem purificação adicional a menos que de outro modo notado em um exemplo específico:

de Sigma-Aldrich Co. - 2,3-di-hidroxibenzaldeído (97%), 3,4-di-hidroxibenzaldeído (97%), 3,5-di-hidroxibenzaldeído (98%), 2,5-di-hidroxibenzaldeído (98%), monoidrato de 3,4,5-tri-hidroxibenzaldeído (98%), brometo de metiltrifenilfosfênio (MTP-Br, 98%), acetato de etila (99,5%), e DMAP (99%), e

10 de ACROS Organics - cloreto de terc-butildimetilsilila (98%) e TBAF (1 M em THF contendo ~5% de água).

15 A cromatografia de coluna foi conduzida usando sorvente de sílica gel de malha 200-425 (Fisher Scientific; Pittsburgh, Pennsylvania). A cromatografia de camada fina foi realizada em placas de cromatografia obtidas de Sigma-Aldrich.

O teste foi realizado em vulcanizados feitos de compostos de borracha de acordo com as formulações mostradas nas Tabelas 9a e 9b (veja acima).

Exemplo 51: Síntese de 3,4-di(terc-butildimetilsilóxi)estireno

A uma solução agitada, fria (0°C) de 23,2 g de MTP-Br em 100 mL de THF seco sob nitrogênio foram adicionados em gotas 40,6 mL de solução de n-BuLi. Após ~15 minutos, uma solução de ~22,3 g de BTBDMSBA (do Exemplo 35) em 30 mL de THF foi adicionada em gotas através de seringa. A suspensão amarela resultante foi agitada durante ~4 horas antes de ser tratada com NH₄Cl. Esta solução foi filtrada e concentrada em vácuo. O resíduo foi purificado por cromatografia de coluna de sílica gel usando 5% de acetato de etila em hexano como solvente de eluição, resultando a coleção de ~20,6 g (94% de produto) de um óleo incolor. ¹H e ¹³C RMN confirmou que o composto é 3,4-di(terc-butildimetilsilóxi)estireno (DTBDMSOS).

Exemplo 52: SBR (controle)

A um reator purgado com N₂ equipado com um agitador foi adicionado 0,81 kg de hexano, 0,21 kg de solução de estireno, e 1,20 kg de solução de butadieno (22,6% em hexano). O reator foi carregado com ~1,9
5 mL de solução de n-BuLi seguido por 0,55 mL de solução de 2,2-bis(2'-tetra-hidrofuril)propano. A jaqueta do reator foi aquecida a 50°C e, após ~30 minutos, a temperatura de batelada alcançou o nível máximo em ~59°C.

Após um adicional de ~30 minutos, o cimento de polímero foi gotejado em isopropanol contendo BHT e secado em tambor. Este polímero é
10 designado amostra 52 na Tabela 14 abaixo.

Exemplos 53-55: Interpolímeros incluindo unidades de 3,4-di(terc-butildimetilsilóxi)estireno

Uma série de polimerizações em um reator purgado com N₂ similar àquele do Exemplo 53 foi conduzida em misturas incluindo 0,81 kg de
15 hexano, 0,21 kg de solução de estireno, e 1,20 kg de solução de butadieno (22,6% em hexano). As misturas diferiram nas quantidades de DTBDMSOS (1,0 M em hexano) e solução de n-BuLi empregadas, especificamente,

- 53 - 2,6 mL de solução de DTBDMSOS e 2,01 mL de iniciador,
- 54 - 9,2 mL de solução de DTBDMSOS e 1,92 mL de iniciador, e
- 20 55 - 14,3 mL de solução de DTBDMSOS e 1,80 mL de iniciador.

A cada mistura também foi adicionado 0,55 mL de solução de 2,2-bis(2'-tetra-hidrofuril)propano. A jaqueta do reator foi aquecida a 50°C para cada, e a temperatura de batelada máxima em, respectivamente, ~56°C (após ~32 minutos), ~57°C (após ~30 minutos), e ~56°C (após ~30
25 minutos). A solução de TBAF suficiente foi adicionada para que a relação de TBAF para DTBDMSOS para cada fosse ~6:5, e essas misturas foram agitadas em temperatura ambiente durante ~2 horas cada.

Cada dos cimentos de polímero foi gotejado em isopropanol contendo BHT e secado em tambor. Esses polímeros são designados amostras
30 53-55 na Tabela 14 abaixo.

Tabela 14: Propriedades do polímero

	52	53	54	55
M_n (kg/mol)	107	102	108	119
M_p (kg/mol)	112	105	111	122
M_w/M_n	1,03	1,05	1,06	1,08
T_g (°C)	-32,5	-33,2	-31,5	-30,2
% de acoplamento	1,41	3,05	4,90	7,10

Exemplos 56-58: *Interpolímeros incluindo bloco de 3,4-di(terc-butildimetil-silóxi)estireno*

5 A um reator purgado com N_2 similar àquele do Exemplo 52 foi adicionado 1,55 kg de hexano, 0,41 kg de solução de estireno, e 2,52 kg de solução de butadieno (21,6% em hexano). O reator foi carregado com ~3,3 mL de solução de n-BuLi seguido por 1,1 mL de solução de 2,2-bis(2'-tetra-hidrofuril)propano. A jaqueta do reator foi aquecida a 50°C e, após ~30 minutos, a temperatura de batelada alcançou o nível máximo em ~63°C.

10 Após um adicional de ~30 minutos, as porções do cimento de polímero foram gotejada sem garrafas de vidro. As quantidades variadas de solução de DTBDMSOS foram adicionadas a fim de fornecer, respectivamente, relações 1:1, 3:1 e 5:1 de DTBDMSOS para átomos de Li. Estas misturas foram agitadas durante um adicional de ~40 minutos em um banho de água a 50°C.

A solução de TBAF foi adicionada para que a relação de TBAF para DTBDMSOS para cada fosse ~6:5, e estas misturas foram agitadas em temperatura ambiente durante ~2 horas cada.

20 Cada um do cimento de polímero foi gotejado em isopropanol contendo BHT e secado em tambor.

Exemplo 59: *Teste de fluxo frio*

As amostras de teste foram preparadas e testadas como descrito acima.

25 Os resultados indicaram que a amostra preparada do polímero do Exemplo 53 foi quase idêntica em desempenho de fluxo frio à amostra preparada do polímero do Exemplo 52, ao mesmo tempo em que as amos-

tras preparadas dos polímeros dos Exemplos 54 e 56-58 todas foram significativamente melhores ($\sim 1,5\times$ a $\sim 3,5\times$ maior) do que a amostra preparada do polímero do Exemplo 52, com os interpolímeros de bloco sendo melhores do que os interpolímeros aleatórios.

5 Exemplos 60-67: Preparação e teste de vulcanizados

Ao usar as formulações da Tabela 9a e 9b acima, os compostos elastoméricos vulcanizáveis contendo cargas de reforço foram preparados das amostras 52-55. Aqueles preparados da formulação da Tabela 9a são denominados Exemplos 60-63 respectivamente, ao mesmo tempo em que 10 aqueles preparados da formulação da Tabela 9b são denominados Exemplos 64-67 respectivamente. Os vulcanizados foram preparados curando-se estes compostos durante ~ 15 minutos a 171°C .

Os dados do teste de exame de esforço são tabulados nas Tabelas 15a (ambos G' e $\tan \delta$) e 15b ($\tan \delta$ somente), ao mesmo tempo em 15 que os resultados do teste de exame de temperatura são tabulados nas Tabelas 16a e 16b.

Tabela 15a: Resultados do teste de exame de esforço (60°C , 10 Hz), Exemplos 60-63

Esforço (%)	60 (amostra 52)		61 (amostra 53)		62 (amostra 54)		63 (amostra 55)	
	$\tan \delta$	G' (MPa)	$\tan \delta$	G' (MPa)	$\tan \delta$	G' (MPa)	$\tan \delta$	G' (MPa)
0,249	0,0805	7,89	0,0868	7,28	0,0796	5,42	0,0714	5,32
0,497	0,0983	7,32	0,1066	6,70	0,0920	5,15	0,0808	5,11
0,746	0,1136	6,80	0,1232	6,21	0,1049	4,86	0,0914	4,89
0,994	0,1248	6,39	0,1348	5,82	0,1152	4,62	0,0998	4,70
1,243	0,1331	6,07	0,1428	5,53	0,1227	4,43	0,1064	4,53
1,491	0,1395	5,80	0,1485	5,29	0,1287	4,27	0,1113	4,39
1,739	0,1446	5,57	0,1527	5,09	0,1330	4,13	0,1152	4,28
1,988	0,1486	5,38	0,1558	4,92	0,1365	4,01	0,1182	4,17
2,237	0,1518	5,21	0,1580	4,78	0,1391	3,90	0,1204	4,08
2,486	0,1542	5,06	0,1597	4,65	0,1415	3,81	0,1223	3,99
2,735	0,1564	4,93	0,1609	4,53	0,1432	3,73	0,1240	3,92
2,984	0,1583	4,80	0,1618	4,43	0,1444	3,66	0,1250	3,85
3,233	0,1597	4,69	0,1624	4,34	0,1457	3,59	0,1259	3,79

Esforço (%)	60 (amostra 52)		61 (amostra 53)		62 (amostra 54)		63 (amostra 55)	
	$\tan \delta$	G' (MPa)	$\tan \delta$	G' (MPa)	$\tan \delta$	G' (MPa)	$\tan \delta$	G' (MPa)
3,482	0,1609	4,59	0,1628	4,25	0,1465	3,52	0,1267	3,73
3,731	0,1621	4,49	0,1631	4,18	0,1471	3,47	0,1273	3,67
3,976	0,1629	4,40	0,1631	4,10	0,1479	3,41	0,1277	3,62
4,225	0,1637	4,32	0,1630	4,04	0,1480	3,36	0,1279	3,58
4,474	0,1644	4,24	0,1629	3,97	0,1483	3,31	0,1280	3,53
4,723	0,1650	4,17	0,1628	3,92	0,1487	3,27	0,1282	3,49
4,973	0,1652	4,10	0,1627	3,86	0,1489	3,23	0,1283	3,45
5,470	0,1660	3,97	0,1622	3,76	0,1490	3,15	0,1284	3,37
5,967	0,1665	3,86	0,1614	3,67	0,1490	3,07	0,1284	3,30
6,466	0,1666	3,75	0,1605	3,58	0,1490	3,01	0,1283	3,24
6,965	0,1667	3,65	0,1599	3,50	0,1488	2,95	0,1280	3,18
7,465	0,1667	3,56	0,1591	3,43	0,1485	2,89	0,1277	3,12
7,958	0,1666	3,48	0,1583	3,36	0,1483	2,84	0,1273	3,06
8,458	0,1663	3,40	0,1573	3,30	0,1479	2,79	0,1270	3,01
8,955	0,1660	3,32	0,1565	3,24	0,1475	2,74	0,1264	2,97
9,454	0,1656	3,26	0,1558	3,18	0,1470	2,69	0,1259	2,92
9,954	0,1654	3,19	0,1550	3,13	0,1465	2,65	0,1254	2,88
10,451	0,1648	3,13	0,1542	3,07	0,1460	2,61	0,1251	2,84
10,950	0,1643	3,07	0,1533	3,03	0,1455	2,57	0,1246	2,80
11,445	0,1637	3,02	0,1527	2,98	0,1450	2,53	0,1240	2,76
11,943	0,1633	2,97	0,1520	2,93	0,1444	2,50	0,1235	2,72
12,441	0,1627	2,92	0,1512	2,89	0,1440	2,47	0,1230	2,69
12,940	0,1622	2,87	0,1505	2,85	0,1433	2,43	0,1224	2,66
13,437	0,1616	2,83	0,1497	2,81	0,1429	2,40	0,1220	2,63
13,936	0,1611	2,78	0,1493	2,77	0,1424	2,37	0,1214	2,59
14,435	0,1604	2,74	0,1485	2,74	0,1418	2,35	0,1209	2,57

Tabela 15b: $\tan \delta$, exame de esforço (60°C, 10 Hz), Exemplos 64-67

Esforço (%)	64 (amostra 52)	65 (amostra 53)	66 (amostra 54)	67 (amostra 55)
0,249	0,1214	0,1169	0,1135	0,1012
0,497	0,1564	0,1460	0,1302	0,1063
0,746	0,1856	0,1724	0,1466	0,1140
0,995	0,2070	0,1921	0,1599	0,1214

Esforço (%)	64 (amostra 52)	65 (amostra 53)	66 (amostra 54)	67 (amostra 55)
1,243	0,2219	0,2057	0,1703	0,1275
1,492	0,2328	0,2154	0,1783	0,1330
1,741	0,2406	0,2223	0,1840	0,1377
1,988	0,2462	0,2270	0,1886	0,1411
2,238	0,2502	0,2302	0,1922	0,1442
2,486	0,2531	0,2322	0,1945	0,1467
2,737	0,2550	0,2335	0,1965	0,1487
2,984	0,2561	0,2341	0,1978	0,1501
3,234	0,2566	0,2341	0,1986	0,1514
3,481	0,2566	0,2336	0,1991	0,1525
3,732	0,2567	0,2330	0,1997	0,1530
3,978	0,2561	0,2320	0,1996	0,1537
4,230	0,2551	0,2309	0,1995	0,1540
4,477	0,2545	0,2298	0,1992	0,1545
4,728	0,2534	0,2285	0,1990	0,1544
4,975	0,2521	0,2273	0,1985	0,1545
5,474	0,2498	0,2244	0,1973	0,1543
5,970	0,2472	0,2218	0,1961	0,1539
6,469	0,2447	0,2190	0,1942	0,1533
6,967	0,2421	0,2161	0,1929	0,1527
7,464	0,2397	0,2136	0,1912	0,1518
7,964	0,2372	0,2112	0,1896	0,1512
8,462	0,2345	0,2087	0,1878	0,1501
8,961	0,2319	0,2064	0,1864	0,1491
9,460	0,2299	0,2043	0,1851	0,1483
9,958	0,2278	0,2022	0,1834	0,1475
10,452	0,2254	0,2004	0,1821	0,1467
10,950	0,2233	0,1985	0,1807	0,1460
11,449	0,2216	0,1968	0,1795	0,1451
11,948	0,2197	0,1949	0,1781	0,1442
12,445	0,2180	0,1935	0,1771	0,1435
12,942	0,2161	0,1918	0,1759	0,1427

Esforço (%)	64	65	66	67
	(amostra 52)	(amostra 53)	(amostra 54)	(amostra 55)
13,441	0,2147	0,1906	0,1749	0,1420
13,939	0,2132	0,1892	0,1734	0,1413
14,438	0,2116	0,1879	0,1726	0,1407

Tabela 16a: $\tan \delta$, exame da temperatura (5% de esforço, 10 Hz), Exemplos

60-63

Temp. (°C)	60	61	62	63
	(amostra 52)	(amostra 53)	(amostra 54)	(amostra 55)
-77,92	0,0168	0,0226	0,0206	0,0230
-75,91	0,0165	0,0209	0,0195	0,0212
-73,94	0,0166	0,0209	0,0191	0,0205
-71,98	0,0171	0,0209	0,0190	0,0200
-69,80	0,0179	0,0211	0,0194	0,0203
-68,27	0,0189	0,0215	0,0205	0,0211
-66,16	0,0210	0,0228	0,0223	0,0230
-64,04	0,0241	0,0249	0,0253	0,0260
-62,31	0,0291	0,0289	0,0305	0,0312
-60,44	0,0368	0,0352	0,0379	0,0389
-58,35	0,0467	0,0435	0,0473	0,0491
-56,51	0,0578	0,0533	0,0575	0,0597
-54,48	0,0680	0,0628	0,0653	0,0679
-52,33	0,0743	0,0691	0,0687	0,0702
-50,59	0,0768	0,0714	0,0682	0,0683
-48,66	0,0766	0,0718	0,0668	0,0657
-46,40	0,0759	0,0724	0,0663	0,0639
-44,63	0,0761	0,0744	0,0675	0,0643
-42,05	0,0782	0,0789	0,0714	0,0667
-40,61	0,0819	0,0860	0,0776	0,0719
-36,56	0,1021	0,1158	0,1035	0,0932
-32,74	0,1559	0,1897	0,1642	0,1413
-29,01	0,2822	0,3446	0,2897	0,2532
-24,84	0,5075	0,5866	0,5075	0,4396
-21,01	0,7268	0,7533	0,7246	0,6818
-17,14	0,7282	0,6740	0,7437	0,7662
-13,05	0,5616	0,4965	0,5906	0,6443
-9,04	0,4140	0,3637	0,4416	0,4868
1,41	0,3629	0,3188	0,3772	0,3918
10,85	0,2587	0,2308	0,2658	0,2667
20,29	0,2102	0,1906	0,2134	0,2060
30,48	0,1857	0,1710	0,1838	0,1729

Temp. (°C)	60 (amostra 52)	61 (amostra 53)	62 (amostra 54)	63 (amostra 55)
40,67	0,1693	0,1591	0,1659	0,1522
50,36	0,1567	0,1476	0,1503	0,1353
60,34	0,1470	0,1378	0,1388	0,1229
70,43	0,1386	0,1300	0,1302	0,1141
80,16	0,1304	0,1240	0,1219	0,1066
90,55	0,1240	0,1172	0,1149	0,1005
99,96	0,1174	0,1111	0,1097	0,0947

Tabela 16b: $\tan \delta$, exame da temperatura (5% de esforço, 10 Hz), Exemplos 64-67

Temp. (°C)	64 (amostra 52)	65 (amostra 53)	66 (amostra 54)	67 (amostra 55)
-78,11	0,0210	0,0204	0,0194	0,0180
-75,94	0,0195	0,0189	0,0183	0,0168
-73,97	0,0189	0,0181	0,0176	0,0163
-71,98	0,0185	0,0176	0,0174	0,0158
-69,72	0,0183	0,0173	0,0170	0,0156
-67,90	0,0180	0,0172	0,0170	0,0155
-66,24	0,0177	0,0169	0,0166	0,0154
-64,22	0,0176	0,0170	0,0166	0,0156
-62,13	0,0175	0,0170	0,0165	0,0157
-60,44	0,0171	0,0166	0,0163	0,0158
-58,48	0,0171	0,0167	0,0166	0,0158
-56,46	0,0171	0,0168	0,0165	0,0160
-54,62	0,0171	0,0170	0,0169	0,0164
-52,44	0,0174	0,0176	0,0175	0,0168
-50,59	0,0176	0,0182	0,0180	0,0174
-48,63	0,0186	0,0191	0,0188	0,0182
-46,66	0,0198	0,0206	0,0201	0,0193
-44,53	0,0214	0,0226	0,0216	0,0211
-42,57	0,0238	0,0258	0,0242	0,0231
-40,73	0,0275	0,0311	0,0276	0,0271
-36,61	0,0426	0,0531	0,0429	0,0412
-32,98	0,0874	0,1185	0,0886	0,0827
-29,09	0,2116	0,2851	0,2077	0,1959
-25,18	0,4444	0,5528	0,4449	0,4308
-21,02	0,7131	0,7745	0,7227	0,7256
-17,23	0,7703	0,7406	0,7995	0,8779
-13,28	0,6262	0,5718	0,6591	0,7666
-8,94	0,4651	0,4271	0,4986	0,5920
0,95	0,4466	0,4094	0,4368	0,4673

Temp. (°C)	64 (amostra 52)	65 (amostra 53)	66 (amostra 54)	67 (amostra 55)
10,71	0,3291	0,3040	0,3022	0,3057
20,10	0,2834	0,2632	0,2481	0,2354
30,07	0,2673	0,2496	0,2281	0,2090
40,23	0,2572	0,2416	0,2153	0,1944
50,22	0,2474	0,2341	0,2050	0,1828
60,07	0,2373	0,2256	0,1959	0,1741
69,92	0,2274	0,2164	0,1869	0,1649
79,85	0,2192	0,2098	0,1791	0,1565
89,87	0,2119	0,2033	0,1705	0,1484
99,96	0,2025	0,1949	0,1605	0,1402

Os dados das Tabelas 15a e 15b (exame de esforço em 60°C) mostraram que, entre outras coisas, a presença das unidades B resulta em uma redução de $\tan \delta$, indicativo de histerese reduzida. Os dados das Tabelas 16a e 16b mostram que a presença das unidades B resulta em um aumento geral em $\tan \delta$ máximo e $\tan \delta$ em 0°C, indicativo de, entre outras coisas, desempenho de tração fria e úmida melhorado.

Exemplo 68: Síntese de 3,4,5-tri(terc-butildimetilsilóxi)benzaldeído

A um frasco de 250 mL seco incluindo uma barra de agitação magnética foram adicionados ~5,0 g de 3,4,5-tri-hidroxibenzaldeído, ~0,3 g de DMAP, 60 mL de THF, e 10 mL de trietilamina, seguido por adição com seringa de uma solução de ~15,2 g de cloreto de terc-butildimetilsilila em 30 mL de THF. Esta mistura foi permitida agitar (em nitrogênio) em temperatura ambiente durante cerca de uma hora. O sólido foi filtrado da mistura, e o solvente foi evaporado antes que o filtrado fosse purificado usando cromatografia de coluna de sílica-gel empregando 10% de acetato de etila em hexano como solvente de eluição. Um produto ceroso (15,3 g, 96% de produção) foi obtido. ¹H e ¹³C RMN confirmaram que o composto é 3,4,5-tri(terc-butildimetilsilóxi)benzaldeído.

Exemplo 69: Síntese de 3,4,5-tri(terc-butildimetilsilóxi)estireno

A uma solução agitada, fria (0°C) de ~11,5 g de MTP-Br em 100 mL de THF seco sob nitrogênio foi adicionado em gotas ~19,5 mL de solução de n-BuLi. Após ~10 minutos, uma solução de 15,0 g do produto do Exemplo 68 em 30 mL de THF foi adicionada em gotas através de seringa. A

suspensão amarela resultante foi agitada durante ~4 horas antes de ser tratada com NH_4Cl . Esta solução foi filtrada e concentrada em vácuo. O resíduo foi purificado por cromatografia de coluna de sílica-gel usando 5% de acetato de etila em hexano como o solvente de eluição, resultando na coleção de
 5 ~13,4 g (90% de produto) de um óleo incolor. ^1H e ^{13}C RMN confirmou que o composto é 3,4,5-tri(terc-butildimetilsilóxi)estireno (TTBDMSOS).

Exemplo 70: SBR (controle)

A um reator purgado com N_2 equipado com um agitador foi adicionado ~1,5 kg de hexano, ~0,41 kg de solução de estireno, e ~2,52 kg de
 10 solução de butadieno (21,6% em hexano).

O reator foi carregado com ~3,0 mL de solução de n-BuLi (1,7 M) seguido por 1,10 mL de solução de 2,2-bis(2'-tetra-hidrofuril)propano. A jaqueta do reator foi aquecida a 50°C e, após ~34 minutos, a temperatura de
 batelada alcançou o nível máximo em $\sim 63^\circ\text{C}$.

15 Após um adicional de ~30 minutos, o cimento de polímero foi go-tejado em isopropanol contendo BHT e secado em tambor. Este polímero é designado amostra 70 na Tabela 17 abaixo.

Exemplos 71-74: Interpolímeros incluindo unidades de 3,4,5-tri(terc-butildimetilsilóxi)estireno

20 Uma polimerização em um reator purgado com N_2 similar àquele do Exemplo 70 foi realizada. Exceto a quantidade de solução iniciadora (~2,9 mL aqui), as quantidades de materiais adicionados foram idênticas àquela do Exemplo 70. A jaqueta do reator foi aquecida a 50°C e, após ~35 minutos, a temperatura de batelada alcançou o nível máximo em $\sim 64^\circ\text{C}$.

25 Após ~30 minutos adicionais, 5 mL de uma solução a 1,0 M do TTBDMSOS (1,0 M em hexano) foram carregados para o reator; esta mistura foi agitada a 50°C durante ~30 minutos antes que as porções do cimento de polímero fossem transferidas para as garrafas de vidro e terminadas com
 amostra 71 - isopropanol,

30 amostra 72 - SnCl_4 , 0,25 M em hexano (usando uma relação de 1:1 de Sn para Li),

amostra 73 - DMI, 1,0 M em tolueno, e

amostra 74 - APMDEOS, 1,0 M em hexano.

Cada amostra foi agitada durante um adicional de ~30 minutos em um banho de água a 50°C.

A metade da amostra 71 foi transferida para outra garrafa, e isto é designado amostra 71a abaixo.

Os grupos de proteção das amostras 71a e 73-74 foram hidrolisados por reação em temperatura ambiente durante ~60 minutos com solução de TBAF (solução a 1M em THF contendo ~5% de água, usando uma quantidade para resultar em uma relação de TBAF para TTBDMSOS de 11:10).

Cada cimento de polímero foi coagulado e secado como no Exemplo 70.

Tabela 17: Propriedades do polímero

	70	71	71a	72	73	74
M_n (kg/mol)	128	141	156	248	137	155
M_p (kg/mol)	133	140	140	461	140	140
M_w/M_n	1,03	1,07	1,21	1,46	1,63	1,22
T_g (°C)	-37,7	-36,1	-36,1	-36,8	-37,2	-36,7
% de acoplamento	0,58	9,12	24,7	69,2	49,6	24,4

Exemplo 75: Teste de fluxo frio

Os polímeros dos Exemplos 70 e 73-74, bem como SBRs terminados em DMI e APMDEOS (isto é, nenhuma unidade B incluída na cadeia de polímero), foram usados para preparar as amostras de teste usando o procedimento apresentado acima.

Os resultados de teste indicaram que as amostras preparadas dos polímeros dos Exemplos 73-74 ambos foram melhores (~2 mm de espessura em qualquer temperatura determinada) do que a amostra preparada de um polímero similar que não inclui as unidades B.

Exemplos 76-87: Preparação e teste de vulcanizados

Ao usar as formulações das Tabelas 9a e 9b acima, os compostos elastoméricos vulcanizáveis contendo cargas de reforço foram preparados de amostras 70-74. Aqueles preparados da formulação da Tabela 9a

são denominados Exemplos 76-81 respectivamente, ao mesmo tempo em que aqueles preparados da formulação da Tabela 9b são denominados Exemplos 82-87 respectivamente. Os vulcanizados foram preparados curando-se esses compostos durante ~15 minutos em 171°C.

- 5 O teste físico similar àquele apresentado acima (isto é, $\tan \delta$ versus ambos % de esforço (em 60°C) e temperatura, ambos em 10 Hz) mostrou que os vulcanizados empregando interpolímeros de SBR que designaram incluir uma ou mais funcionalidades de terminal adjacente mero B exibem reduções significantes em histerese e outras propriedades desejáveis em ambos vulcanizados contendo negro de fumo e sílica.
- 10

Um grupo completo de dados de desempenho físico foi obtido e é resumido abaixo nas Tabelas 18 e 19.

Tabela 18: Propriedades do composto e vulcanizado, composto de sílica

	76	77	78	79	80	81
<i>polímero sintético (amostra no.)</i>	<i>70</i>	<i>71</i>	<i>71a</i>	<i>72</i>	<i>73</i>	<i>74</i>
MDR2000 @ 171°C (final)						
ML (kg·cm)	1,81	2,06	2,26	3,05	2,51	2,60
MH (kg·cm)	23,11	24,50	23,63	24,36	22,72	21,90
t ₉₀ (min)	7,52	6,64	5,00	6,51	5,29	5,29
ML₁₊₄ @ 100°C (final)	19,4	23,7	34,7	44,3	47,3	47,3
Tensão @ 23°C (final, não envelhecido)						
M ₅₀ (MPa)	1,81	1,92	1,98	1,88	2,03	1,85
M ₂₀₀ (MPa)	6,99	7,78	8,57	7,72	8,91	8,26
T _b (MPa)	11,1	13,3	12,9	11,0	11,5	11,1
E _b (%)	288	301	272	262	243	248
Tensão @ 100°C (final, não envelhecido)						
M ₅₀ (MPa)	1,67	1,86	1,93	1,85	2,04	1,86
M ₁₀₀ (MPa)	3,00	3,39	3,67	3,41	3,91	3,57
T _b (MPa)	6,3	5,9	7,1	5,9	5,9	6,8
E _b (%)	204	169	184	170	150	180
Exame de esforço (60°C, 10 Hz, final)						
G' @ 5% de esforço (MPa)	3,913	4,027	3,358	3,583	3,076	3,031
G'' @ 5% de esforço (MPa)	0,596	0,585	0,391	0,446	0,265	0,277

	76	77	78	79	80	81
<i>polímero sintético (amostra no.)</i>	70	71	71a	72	73	74
tan δ	0,1523	0,1451	0,1165	0,1246	0,0863	0,0913
$\Delta G'$ (MPa)	4,319	4,266	2,411	3,007	1,283	1,406
Exame de Temp. (2% de esforço, 10 Hz, final)						
G' @ 0°C (MPa)	16,912	15,208	13,477	13,513	11,173	9,577
G'' @ 0°C (MPa)	5,545	4,951	4,729	4,642	4,154	3,629
tan δ @ 0°C (MPa)	0,3256	0,3229	0,3477	0,3407	0,3678	0,3745
G' @ 60°C (MPa)	8,275	7,698	6,552	6,612	5,577	4,768
G'' @ 60°C (MPa)	1,164	0,945	0,750	0,751	0,532	0,396
tan δ @ 60°C (MPa)	0,1407	0,1227	0,1145	0,1136	0,0954	0,0831
Dynastat (60°C, final)						
tan δ	0,1218	0,1162	0,0925	0,1022	0,0702	0,0727
Borracha ligada (%)	19,6	20,8	30,0	28,0	34,9	47,3

Tabela 19: Propriedades do composto e vulcanizado, composto de negro de fumo

	82	83	84	85	86	87
<i>polímero sintético (amostra no.)</i>	70	71	71a	72	73	74
MDR2000 @ 171°C (final)						
ML (kg•cm)	0,88	1,07	1,31	1,70	1,82	1,67
MH (kg•cm)	17,14	17,13	17,32	16,24	15,93	16,66
T ₉₀ (min)	6,80	7,39	9,28	7,02	9,19	8,47
ML ₁₊₄ @ 100°C (final)	23,0	29,3	41,5	49,7	55,3	50,9
Tensão @ 23°C (final, não envelhecido)						
M ₅₀ (MPa)	1,37	1,37	1,34	1,24	1,21	1,21
M ₃₀₀ (MPa)	7,53	7,56	8,85	8,68	9,51	9,47
T _b (MPa)	15,2	12,3	13,3	18,0	13,6	15,0
E _b (%)	523	434	403	509	382	417
Tensão @ 100°C (final, não envelhecido)						
M ₅₀ (MPa)	1,06	1,07	1,13	1,11	1,10	1,10
M ₂₀₀ (MPa)	3,97	3,96	4,59	4,52	4,94	4,91

	82	83	84	85	86	87
<i>polímero sintético (amostra no.)</i>	70	71	71a	72	73	74
T _b (MPa)	8,0	8,5	6,5	7,9	5,2	7,8
E _b (%)	347	363	288	295	209	273
Exame de esforço (60°C, 10 Hz, final)						
G' @ 5% de esforço (MPa)	3,017	2,954	2,592	2,435	2,428	2,466
G'' @ 5% de esforço (MPa)	0,686	0,651	0,397	0,341	0,256	0,295
tan δ	0,2275	0,2202	0,1533	0,1400	0,1053	0,1197
ΔG' (MPa)	3,832	3,550	1,549	1,182	0,668	0,916
Exame da Temp. (2% de esforço, 10 Hz, final)						
G' @ 0°C (MPa)	15,112	14,778	12,050	11,149	7,742	9,731
G'' @ 0°C (MPa)	5,989	6,272	5,042	4,927	3,489	4,251
tan δ @ 0°C (MPa)	0,3960	0,4240	0,4177	0,4409	0,4505	0,4367
G' @ 60°C (MPa)	5,288	4,978	4,552	4,004	3,048	3,798
G'' @ 60°C (MPa)	1,144	1,138	0,780	0,673	0,379	0,533
tan δ @ 60°C (MPa)	0,2164	0,2286	0,1713	0,1682	0,1245	0,1402
Dynastat (60°C, final)						
tan δ	0,2134	0,2072	0,1406	0,1386	0,1052	0,1168
Borracha ligada (%)	11,9	12,3	22,7	28,1	37,1	32,2

REIVINDICAÇÕES

1. Método de preparar um polímero funcional que compreende pelo menos uma unidade funcionalizante e um ou mais tipos de polieno me-
ro, a referida unidade funcionalizante compreendendo um grupo arila tendo
5 pelo menos um grupo OR diretamente ligado em que R é um grupo de pro-
teção hidrolisável, o referido método compreendendo:
- a) fornecer uma solução compreendendo um composto iniciante e um ou mais tipos de monômeros etilenicamente insaturados que incluem pelo menos um tipo de polieno;
 - 10 b) permitir o referido composto iniciante a anionicamente iniciar a polimerização dos referidos um ou mais tipos de monômeros a fim de fornecer um polímero carbaniónico; e
 - c) opcionalmente, reagir o referido polímero carbaniónico com um composto de terminação que compreende uma funcionalidade capaz de
15 reagir com polímeros carbaniónicos, a referida pelo menos uma unidade funcionalizante sendo derivada de pelo menos um do referido composto iniciante, o referido pelo menos um ou mais tipos de monômeros, e o referido composto de terminação.
2. Método de acordo com a reivindicação 1, em que uma ou
20 mais da referida pelo menos uma unidade funcionalizante compreende um grupo arila tendo dois grupos OR diretamente ligados, em que cada R é um grupo de proteção hidrolisável.
3. Método de acordo com a reivindicação 2, também compreendendo reagir o referido polímero carbaniónico com um ou mais compostos
25 contendo átomo de hidrogênio ativo, desse modo terminando o referido polímero carbaniónico e hidrolisando cada um dos referidos grupos OR.
4. Método de acordo com a reivindicação 2, em que uma da referida pelo menos uma unidade funcionalizante que compreende um grupo arila tendo dois grupos OR diretamente ligados é derivada do referido com-
30 posto de terminação.
5. Método de acordo com a reivindicação 4, em que o referido composto de terminação também compreende um segundo grupo arila.

6. Método de acordo com a reivindicação 4, em que a referida funcionalidade capaz de reagir com polímeros carbaniônicos é um grupo carbonila.

5 7. Método de acordo com a reivindicação 4, em que os referidos dois grupos OR são diretamente ligados a átomos de carbono adjacentes do referido grupo arila.

8. Método de acordo com a reivindicação 7, em que o referido grupo arila é um grupo fenila.

10 9. Método de acordo com a reivindicação 2, em que o referido grupo arila é um grupo fenila.

10. Método de acordo com a reivindicação 1, em que o referido grupo arila é um grupo fenila.

15 11. Método de acordo com a reivindicação 1, em que o referido polímero funcional compreende uma unidade funcionalizante derivada do referido composto iniciante.

12. Método de acordo com a reivindicação 11, em que um ou mais dos referidos tipos de monômeros etilenicamente insaturados também compreendem pelo menos um tipo de aromático de vinila.

20 13. Método de acordo com a reivindicação 11, em que o referido composto iniciante tem a fórmula geral R^1ZQ-M em que M é um átomo de metal de álcali; R^1 é um grupo arila substituído ou não substituído tendo pelo menos um substituinte de OR^2 , em que cada R^2 é um grupo que é não reativo a M e capaz de ser hidrolisado; Z é uma ligação simples ou um grupo alquilenos cíclico, alquilenos acíclico, ou arileno substituído ou não substituído; e
25 Q é um grupo ligado a M através de um átomo de C, N ou Sn.

14. Método de acordo com a reivindicação 1, em que a unidade funcionalizante do referido polímero é derivada de um monômero que compreende um grupo fenila tendo pelo menos um grupo OR diretamente ligado.

30 15. Método de acordo com a reivindicação 14, em que o referido polímero carbaniônico compreende A mero múltiplo e pelo menos três B mero, em que o referido A mero compreende insaturação etilênica e cada do referido B mero compreende um grupo fenila tendo pelo menos um grupo

OR diretamente ligado.

16. Método de acordo com a reivindicação 15, em que três ou mais dos referidos pelo menos três B mero constituem um bloco.

17. Método de acordo com a reivindicação 16, em que o bloco de B mero não é mais do que seis átomos de cadeia de polímero de uma unidade terminal do referido polímero carbaniónico.

18. Método de acordo com a reivindicação 14, em que a referida unidade funcionalizante está em uma terminação do referido polímero, o referido método também compreendendo reagir o referido polímero carbaniónico com o referido composto de terminação, o referido composto também compreendendo uma funcionalidade contendo pelo menos um heteroátomo.

19. Macromolécula que inclui pelo menos uma cadeia de polímero tendo a funcionalidade terminal definida pela fórmula geral



em que

R^3 é um grupo arila substituído ou não substituído compreendendo pelo menos um substituinte de OR^4 em que R^4 é H ou um grupo de proteção hidrolisável;

Z é uma ligação simples ou um grupo alquilenos acíclico, alquilenos cíclico ou arileno substituído ou não substituído; e

Q' é o radical de uma porção iniciante ligado à referida cadeia de polímero através de um átomo de C, N ou Sn, ou pela fórmula geral



em que

R^3 é definido como acima;

R^6 é H, um grupo arila substituído ou não substituído, um grupo alquila substituído ou não substituído, ou JR' em que J é O, S, ou $-NR'$ e cada R' independentemente é um grupo alquila substituído ou não substituído;

Z' é uma ligação simples ou um grupo alquilenos; e

Q'' é o resíduo de uma funcionalidade que é reativa com políme-

ros carbaniônicos, porém que em si é não reativa a tais polímeros,

com a condição de que R^6 e uma porção de R^3 possam ser ligados de modo que, juntamente com um ou mais átomos do grupo Q'' ao qual eles são ligados, e opcionalmente Z' , eles formem um anel que é ligado a ou fundido com o grupo arila R^3 .

5

20. Composto capaz de anionicamente iniciar a polimerização de monômeros etilenicamente insaturados, o referido composto tendo a fórmula geral



10 em que M é um átomo de metal de álcali; R^1 é um grupo arila substituído ou não substituído tendo pelo menos um substituinte de OR^2 , com cada R^2 sendo um grupo de proteção hidrolisável que também é não reativo a M ; Z é uma ligação simples ou um grupo alquilenos acíclico, alquilenos cíclico ou arileno substituído ou não substituído; e Q é um grupo ligado a M através de um átomo de C , N ou Sn .

15

21. Método de funcionalização de um polímero, compreendendo:

a) fornecer uma solução compreendendo um polímero pseudovivo, e

b) introduzir à referida solução pelo menos um tipo de composto aromático que compreende um grupo capaz de reagir com polímeros pseudovivos e um ou mais substituintes de OR^4 , em que R^4 é H ou um grupo de proteção hidrolisável, e

20

c) permitir o referido composto reagir com o referido polímero pseudovivo,

25

desse modo funcionalizando o referido polímero.

RESUMO

Patente de Invenção: "POLÍMEROS FUNCIONALIZADOS DE HIDROXIA-
RILA".

5 A presente invenção refere-se a vulcanizados com propriedades
desejáveis podem ser obtidos de compostos incorporando polímeros que
incluem funcionalidades de arila contendo grupo hidroxila. As funcionalida-
des podem ser incorporadas usando-se qualquer ou todos os iniciadores
apropriados, monômeros e compostos de terminação opcionais. Tais polí-
meros exibem excelente interatividade tanto com cargas convencionais
10 quanto não convencionais.