



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

(21) **PI 0714596-9 A2**

(22) Data de Depósito: 24/07/2007  
(43) Data da Publicação: 07/05/2013  
(RPI 2209)



(51) *Int.Cl.:*  
C08C 19/22  
C08F 8/30  
C08K 5/22  
C08L 19/00  
C08L 9/06

(54) **Título:** POLÍMERO FUNCIONALIZADO

(30) **Prioridade Unionista:** 25/07/2006 US 60/833,228

(73) **Titular(es):** Bridgestone Corporation

(72) **Inventor(es):** Dennis Brumbaugh, Steven Luo, Yuan-Yong Yan

(74) **Procurador(es):** Montauray Pimenta, Machado & Lioce S/C Ltda

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2007016632 de 24/07/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2008/013804de 31/01/2008

(57) **Resumo:** VULCANIZADO FUNCIONALIZADO. Um polímero inclui grupos pendentes aromáticos ligados diretamente e pelo menos um agrupamento definido por uma das seguintes fórmulas:  $>N-N=CR^1R^2$  ou  $-N=N-CR^1R^2-$ , onde  $R^1$  e  $R^2$  (a) são independentemente H ou um grupo de alquila, alquenila, cicloalquila, cicloalquenila, arila, aila, aralquila, alcarila ou alquinila substituído ou não substituído; ou (b) juntos formam um grupo de alquilenos. O alquilenos, cicloalquilenos, cicloalquenilenos, ou arilenos substituído ou não substituído. O grupamento pode ser ligado ao polímero através de uma ou ambas das duas ligações abertas, e onde é ligada através de somente uma ligação, a outra ligação se fixa em um átomo de hidrogênio, isto é, o grupamento está em uma extremidade do polímero. Tais polímeros podem ser utilizados para fornecer composições que também incluem cargas em partículas.

### VULCANIZADO FUNCIONALIZADO

Essa invenção se refere a um vulcanizado compreendendo pelo menos uma carga em partículas e um polímero específico.

5            Artigos de borracha como bandas de rodagem de pneus são frequentemente feitos de composições elastoméricas que contêm um ou mais materiais de reforço como, por exemplo, negro de fumo em partículas e sílica; vide, por exemplo, The VanderBilt Rubber Handbook, 13ª  
10 edição (1990), página 603-04.

Boa tração e resistência à abrasão são considerações principais para bandas de rodagem de pneus; entretanto, preocupações de eficiência de combustível em veículos a motor são argumento para uma minimização em sua  
15 resistência de rolamento, que correlaciona com uma redução em histerese e acúmulo de calor durante operação do pneu. Essas considerações são, até um grande ponto, concorrentes e, de um certo modo, contraditórias; bandas de rodagem feitas de composições projetadas para fornecer boa tração  
20 em estrada apresentam, normalmente, resistência aumentada a rolamento e vice versa.

Carga(s), polímero(s) e aditivos são tipicamente escolhidos de modo a fornecer um compromisso ou equilíbrio aceitável dessas propriedades. A garantia de que carga(s)  
25 de reforço estão bem dispersas em todo(s) o(s) material(is) elastomérico(s) tanto aumenta a capacidade de processamento como atua para melhorar as propriedades físicas. A dispersão de cargas pode ser aperfeiçoada pelo aumento de sua interação com o(s) elastômero(s). Os exemplos de  
30 esforços desse tipo incluem mistura de temperatura elevada na presença de promotores seletivamente reativos, oxidação superficial de materiais de composição, enxerto superficial e modificação química do polímero, tipicamente em uma

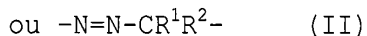
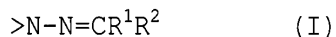
extremidade do mesmo.

Vários materiais elastoméricos são frequentemente utilizados na fabricação de vulcanizados como, por exemplo, componentes de pneus. Além da borracha natural, alguns dos  
 5 mais comumente empregados incluem polibutadieno alto cis, frequentemente feito por processos que empregam catalisadores, e interpolímeros de butadieno/estireno substancialmente aleatórios, frequentemente feitos por processos que empregam iniciadores aniônicos.  
 10 Funcionalidades que podem ser incorporadas em polibutadieno alto cis não podem ser frequentemente incorporados em interpolímeros de estireno/butadieno anionicamente iniciados e vice versa.

É dada também atenção às revelações da EP 0244603  
 15 A, EP 0274021 A, a referência literária nos nomes de Hashidzume, Akihito et al citado como referência na XP 002468959, e EP 1803740 A.

A invenção provê um vulcanizado compreendendo pelo menos uma carga em partículas e um polímero que inclui  
 20 grupos pendentes aromáticos ligados diretamente e um radical de azina. O radical de azina pode ser localizado em uma extremidade do polímero e/ou pode constituir uma ou mais unidades mer na cadeia de polímeros.

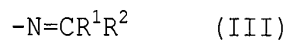
O radical de azina pode ser um grupamento  
 25 definido por uma das seguintes fórmulas:



onde  $R^1$  e  $R^2$  (a) são independentemente H ou um grupo de alquila, alquenila, cicloalquila, cicloalquenila, arila,  
 30 alila, aralquila, alcarila ou alquinila substituído ou não substituído; ou (b) juntos formam um grupo de alquilenos, alquenileno, cicloalquileno, cicloalquenileno, ou arileno substituído ou não substituído. Onde o grupamento é ligado

ao polímero através de somente uma das duas ligações abertas, a outra ligação se fixa em um átomo de hidrogênio, isto é, o grupamento é um grupamento terminal. (No caso da fórmula (II), a ligação ao polímero ocorre através do átomo

5 N, significando que o átomo H é ligado ao átomo C). Onde o grupamento definido pela fórmula (I) é fixado no polímero através de ambas as ligações abertas, o grupo pendente resultante tem a fórmula geral



10 onde  $R^1$  e  $R^2$  são definidos como acima com a condição de que tanto  $R^1$  como  $R^2$  não são H.

Polímeros que incluem grupos aromáticos ligados diretamente e pelo menos um grupo pendente adicional da fórmula (III) também constituem modalidades da invenção.

15 Em outra modalidade é fornecido um polímero que inclui unidades mer de azina e aromático de vinila. Em certas modalidades, o polímero pode ser fornecido por reagir um polímero vivo, especificamente, um que inclui mer aromático de vinila com um composto de azina.

20 Em cada um dos acima, o polímero inclui preferivelmente unidades mer de polieno. Em certas modalidades, os polienos podem ser dienos conjugados, e o mer de dieno conjugado resultante pode ser incorporado substancialmente aleatoriamente ao longo da cadeia de

25 polímeros.

Em cada modalidade, o polímero pode ser substancialmente linear. Em certas modalidades, o polímero substancialmente linear pode incluir um radical de azina como um grupamento terminal ou uma porção do mesmo.

30 Adicional ou alternativamente, o polímero pode interagir com carga em partículas como, por exemplo, negro de fumo. Vulcanizados que incluem cargas em partículas e tais polímeros são, portanto, fornecidos, como são métodos

de fornecer e utilizar tais vulcanizados.

Os métodos de fornecer o polímero independente de como caracterizado, também são fornecidos.

Outros aspectos da presente invenção serão evidentes a partir da seguinte descrição detalhada.

Para auxiliar a compreender essa descrição, certas definições são fornecidas imediatamente abaixo, e essas pretendem se aplicar do início ao fim a menos que o texto em volta indique uma intenção contrária:

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

"mer" ou "unidade mer" significa a porção de um polímero derivado de uma única molécula reagente (por exemplo mer de etileno tem a fórmula geral  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ );

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

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

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

"ligado diretamente" significa covalentemente fixado com nenhum átomo ou grupo interveniente;

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

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

5 "extremidade" significa uma extremidade de uma cadeia polimérica; e

"grupamento terminal" significa um grupo ou funcionalidade localizada em uma extremidade.

Em todo esse documento, todos os valores dados na  
10 forma de percentagens são percentagens em peso a menos que o texto em volta indique explicitamente uma intenção contrária.

Como evidente a partir do descrito acima, o polímero pode ser descrito ou caracterizado em uma  
15 variedade de modos. Geralmente, inclui grupos aromáticos ligados diretamente e um grupamento definido por uma entre a fórmula (I) ou fórmula (II). Onde o grupamento definido pela fórmula (I) é fixado no polímero através das duas ligações abertas, o grupo pendente resultante pode ser  
20 definido pela fórmula (III).

Em certas modalidades, o polímero pode ser fornecido por reagir um composto de azina com um polímero vivo que inclui unidades mer aromático de vinila e, opcionalmente, unidades mer de dieno, particularmente mer  
25 de dieno conjugado.

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

Polienos podem incorporar em cadeias poliméricas

em mais de um modo. Especialmente para aplicações de banda de rodagem de pneus, o controle desse modo de incorporação pode ser desejável. Uma cadeia de polímero com uma 1,2-microestrutura geral, dada como uma percentagem numérica

---

5 baseada em teor total de polieno, de aproximadamente 10 a aproximadamente 80%, opcionalmente a partir de aproximadamente 25 a 65% pode ser desejável para certas aplicações de uso final. Um polímero que tem uma 1,2-microestrutura geral não maior do que aproximadamente 50%,

10 preferivelmente não maior do que aproximadamente 45%, mais preferivelmente não maior do que aproximadamente 40%, ainda mais preferivelmente não maior do que aproximadamente 35%, e mais preferivelmente não maior do que aproximadamente 30%, com base em teor total de polieno, é considerado como

15 sendo "substancialmente linear".

Grupos aromáticos pendentos diretamente ligados podem ser fornecidos através da incorporação de unidades mer derivadas de aromáticos de vinila, particularmente os aromáticos de vinila C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> como, por exemplo, estireno,  $\alpha$ -

20 metil estireno, p-metil estireno, os toluenos de vinila, e os naftalenos de vinila. Quando utilizado em combinação com um ou mais polienos, unidades mer com aromaticidade pendente podem constituir de aproximadamente 1 a aproximadamente 50%, de aproximadamente 10 a

25 aproximadamente 45%, ou de aproximadamente 20 a aproximadamente 35%, da cadeia de polímero; a microestrutura de tais interpolímeros pode ser aleatória, isto é, as unidades mer derivadas de cada tipo de monômero

30 constituinte não formam blocos e, em vez disso, são incorporadas em um modo de não repetição, essencialmente simultâneo. A microestrutura aleatória pode fornecer benefício específico em algumas aplicações de uso final como, por exemplo, composições de borracha utilizadas na

fabricação de bandas de rodagem de pneus.

Elastômeros exemplares incluem interpolímeros de um ou mais políenos e estireno como, por exemplo, poli(estireno-co-butadieno), também conhecido como SBR.

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

10 Elastômeros podem ser feitos por polimerização de emulsão ou polimerização de solução, com a última fornecendo maior controle com relação a tais propriedades como aleatoriedade, microestrutura, etc. Polimerizações de solução foram realizadas desde aproximadamente metade do  
15 século 20, de modo que os aspectos gerais das mesmas são bem conhecidos; não obstante, certos aspectos são fornecidos aqui para conveniência de referência.

Polimerização de solução envolve, tipicamente, um iniciador como um composto de organolítio, particularmente  
20 compostos de alquil-lítio. Os exemplos de iniciadores de organolítio incluem N-lítio-hexametilenoimina; n-butil-lítio; lítio de tributil-estanho; compostos de dialquilamino-lítio como dimetilamino-lítio, dietilamino-lítio, dipropilamino-lítio, dibutilamino-lítio e similares;  
25 compostos de dialquilaminoalquil-lítio como dietilaminopropil-lítio; e aqueles compostos de trialquil-estanol-lítio envolvendo grupos de alquila  $C_1$ - $C_{12}$ , preferivelmente  $C_1$ - $C_4$ .

Iniciadores multifuncionais, isto é, iniciadores  
30 capazes de formar polímeros com mais de uma extremidade viva, também podem ser utilizados. Os exemplos de iniciadores multifuncionais incluem, porém não são limitados a, 1,4-dilitiobutano, 1,10-dilitiodecano, 1,20-

dilitioeicosano, 1,4-dilitiobenzeno, 1,4-dilitionaftaleno, 1,10-dilitioantraceno, 1,2-dilitio-1,2-difeniletano, 1,3,5-trilitiopentano, 1,5,15-trilitioeicasono, 1,3,5-trilitiocicloexano, 1,3,5,8-tetraalitiodecano, 1,5,10,20-  
5 teetralitioeicosano, 1,2,4,6-tetralitiocicloexano e 4,4'-dilitiobifenila.

Além de iniciadores de organolítio, os denominados iniciadores funcionalizados também podem ser úteis. Esses se tornam incorporados na cadeia de polímero,  
10 desse modo fornecendo um grupo funcional na extremidade iniciada da cadeia. Os exemplos de tais materiais incluem tioacetais de arila litiados (vide, por exemplo, a patente US número 7.153.919) e os produtos de reação de compostos de organolítio e, por exemplo, compostos orgânicos contendo  
15 N como aldiminas substituídas, cetiminas, aminas secundárias, etc. opcionalmente pré-reagidas com um composto como benzeno de diisopropenila (vide, por exemplo, as patentes US números 5.153.159 e 5.567.815).

Solventes de polimerização aniônica úteis incluem  
20 vários alcanos cíclicos e acíclicos C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> bem como seus derivados alquilados, certos compostos aromáticos líquidos e misturas dos mesmos. Outras opções e combinações de solvente úteis são bem conhecidas.

Em polimerizações de solução, tanto randomização  
25 como teor de vinila (isto é, 1,2-microestrutura) pode ser aumentado através da inclusão de um coordenador, normalmente um composto polar, nos ingredientes de polimerização. Até 90 ou mais equivalentes de coordenador podem ser utilizados por equivalente de iniciador, com a  
30 quantidade dependendo, por exemplo, da quantidade de teor de vinila desejado, o nível de monômero não polieno empregado, a temperatura de reação, e natureza do coordenador específico empregado. Os compostos úteis como

coordenadores incluem compostos orgânicos que incluem um heteroátomo tendo um par não ligado de elétrons (por exemplo, O ou N). Os exemplos incluem éteres de dialquila de mono- e oligo-alquileño glicóis; ~~éteres de coroa; aminas~~  
5 terciárias como tetrametiletileno diamina; THF; oligômeros de THF; alcanos de oxolanila oligoméricos lineares e cíclicos (vide, por exemplo, patente US número 4.429.091) como 2,2'-di(tetraidrofurila)propano, di-piperidiletano, hexametilfosforamida, N,N'-dimetilpiperazina,  
10 diazabicyclooctano, éter dietílico, tributilamina e similares.

Embora as condições tipicamente empregadas em polimerização de solução sejam bem conhecidas, uma descrição representativa é fornecida para conveniência. O  
15 que se segue é baseado em um processo de batelada, embora essa descrição possa ser estendida, por exemplo, a processos de semibatelada ou contínuos.

Polimerização de solução inicia tipicamente por carregar uma mistura de monômero(s) e solvente em um  
20 recipiente de reação apropriado, seguido pela adição de um coordenador (se utilizado) e iniciador, que frequentemente são adicionados como parte de uma solução ou mistura; alternativamente, monômero(s) e coordenador podem ser adicionados ao iniciador. O procedimento é tipicamente  
25 realizado sob condições anaeróbicas anidras. Os reagentes podem ser aquecidos a uma temperatura de até aproximadamente 150°C e agitados. Após um grau desejado de conversão ter sido atingido, a fonte de calor (se utilizada) pode ser removida e se o recipiente de reação  
30 deve ser reservado exclusivamente para polimerizações, a mistura de reação é removida para um recipiente pós-polimerização para funcionalização e/ou resfriamento brusco. Nesse ponto, a mistura de reação é comumente

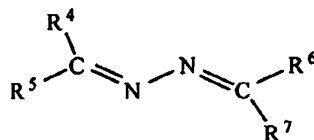
mencionada como um "cimento de polímero" devido a sua concentração relativamente elevada de polímero.

Como mencionado acima, o polímero inclui um grupamento definido por uma entre a fórmula (I) ou fórmula  
5 (II). Um modo conveniente de fornecer tais grupos ao polímero é através da introdução de e reação com uma ou mais azinas.

Azinas são tipicamente formadas por condensação de hidrazina com um aldeído, uma cetona ou ambos,  
10 tipicamente em uma razão molar de 1:2. Por exemplo, hidrazina (x mol) pode ser reagido com um aldeído (2x mol) como, por exemplo, cicloexano carboxaldeído, em um solvente apropriado; temperaturas moderadas na ordem de 20°-25°C tipicamente são suficientes para permitir reação  
15 relativamente completa em uma quantidade de tempo razoável (por exemplo, menos de um dia). O isolamento e purificação da azina podem ser realizados por procedimentos padrão como destilação a vácuo, secagem, cromatografia em coluna, etc.

Onde hidrazina é reagida com um tipo único de  
20 aldeído, o produto resultante pode ter grupos de alquila posicionados cis ou trans no par solitário de elétrons em cada átomo N. Isômeros nos quais cada conjunto de grupos de alquila é cis para o par próximo de elétrons (isto é, trans,trans-isômeros) são mais estáveis a partir de uma  
25 perspectiva termodinâmica; conseqüentemente, por exemplo, reagindo dois mols de benzaldeído com hidrazina resulta tipicamente em azina trans,trans-benzaldeído. Não obstante, fatores cinéticos podem resultar na formação de cis,cis-, trans,cis- ou cis,trans-isômeros ou mesmo uma mistura de  
30 vários isômeros.

Compostos de azina exemplares incluem aqueles definidos pela fórmula geral

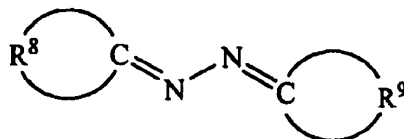


onde cada um de  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  e  $R^7$  independentemente é H ou um grupo orgânico monovalente que pode incluir grupos de hidrocarbila não substituídos ou substituídos como, porém

5 não limitados a, grupos de alquila, cicloalquila, alquenila, cicloalquenila, arila, alila, arila substituída, aralquila, alcarila e alquinila, com cada grupo contendo preferivelmente até 20 átomos de carbono. Esses grupos de hidrocarbila podem conter heteroátomos como, porém não

10 limitados a, átomos N, B, O, Si, S e P. Um ou mais entre  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  e  $R^7$  pode incluir um substituinte heterocíclico.

Outros compostos de azina exemplares incluem aqueles definidos pela fórmula

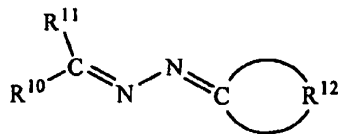


15 onde  $R^8$  e  $R^9$  são independentemente grupos orgânicos divalentes que podem incluir grupo de hidrocarbilenos substituído ou não substituído como, porém não limitados a, grupos de alquilenos, alquenilenos, cicloalquilenos, cicloalquenilenos, e arilenos, com cada um preferivelmente

20 não contendo mais do que aproximadamente 20 átomos de carbono. Grupos de hidrocarbilenos substituídos incluem aqueles nos quais um ou mais átomos de hidrogênio foram substituídos, por exemplo, por um grupo de alquila. Os grupos orgânicos divalentes também podem conter um ou mais

25 heteroátomos como, porém não limitados a átomos N, B, O, Si, S e P.  $R^8$  e/ou  $R^9$  podem ser heterocíclicos.

Azinas exemplares também incluem aquelas definidas pela fórmula



onde  $\text{R}^{10}$  e  $\text{R}^{11}$  são independentemente definidas como  $\text{R}^4$ - $\text{R}^7$  e  $\text{R}^{12}$  é definido como  $\text{R}^8$ - $\text{R}^9$ .

A tabela a seguir (onde "Az" representa "azina")  
5 provê uma lista não exaustiva de azinas exemplares que estão compreendidas em uma das fórmulas anteriores.

Tabela 1: azinas exemplares

Azinas de aldeído	Az de formaldeído, Az de acetaldeído, Az de propanal, Az de butanal, Az de pentanal, Az de ciclopentanocarboxaldeído, Az de hexanal, Az de ciclohexanocarboxaldeído, Az de heptanal, Az de cicloheptanocarboxaldeído, Az de octanal, Az de ciclooctanocarboxaldeído, Az de benzaldeído
Azinas de aldeído misturadas	Az de benzaldeído propanal, Az de ciclopentanocarboxaldeído butanal, Az de acetaldeído propanal, Az de ciclohexanocarboxaldeído octanal, Az de ciclononanocarboxaldeído heptanal
Azinas de aldeído que incluem anel(anéis) heterocíclico(s)	Az de 2-piridinacarboxaldeído, Az de tetraidrofurano-3-carboxaldeído, Az de 3-furanocarboxaldeído, Az de N-metil-4-pirazolcarboxaldeído, Az de N-metil-2-pirrolcarboxaldeído, Az de N-metila-2-imidazol-carboxaldeído, Az de N-metil-indol-3-carboxaldeído, Az

	de N-metil-1,2,3-triazol-4-carboxaldeído, Az de N-metil-1,2,4-triazol-3-carboxaldeído, Az de 2-furanocarboxaldeído, Az de pirazinacarboxaldeído, Az de 2-tiazolcarboxaldeído, Az de 2-tiofenocarboxaldeído
Azinas de cetona	Az de acetona, Az de propanona, Az de butanona, Az de pentanona, Az de hexanona, Az de heptanona, Az de octanona, Az de nonanona
Azinas de cetona cíclicas	Az de ciclobutanona, Az de ciclopentanona, Az de ciclohexanona, Az de cicloheptanona, Az de ciclooctanona, Az de ciclodecanona, Az de cicloundecanona, Az de ciclododecanona, Azina de ciclotridecanona
Azinas de cetona misturadas	Az de acetona propanona, Az de acetona pentanona, Az de propanona pentanona, Az de hexanona octanona, Az de butanona nonanona
Azinas de cetona que incluem anel(anéis) heterocíclico(s)	Az de 2-acetilpiridina, Az de 2-acetilpiridina, Az de 4-acetilpiridina, Az de bis(2-piridil)cetona, Az de 2-acetil-2-metilpirrol, Az de 3-acetil-1-metilpirrol
Azinas de cetona-aldeído	Az de acetaldeído pentanona, Az de propanal hexanona, Az de acetaldeído

misturadas	butanona
------------	----------

Como azinas são estruturalmente similares a dienos conjugados, mer de azina pode ser incorporado durante polimerização. Azinas com substituintes relativamente pequenos nos dois lados da ligação N-N central são submetidas tipicamente a adição trans-1,4, isto é, são incorporadas em uma cadeia de polímero de tal modo que a insaturação restante é localizada em ou ao longo da cadeia e entre os dois átomos N. Inversamente, azinas com um substituinte relativamente volumoso pelo menos em um lado da ligação N-N central são submetidas tipicamente a adição 1,2, isto é, são incorporadas em uma cadeia de polímero de tal modo que a insaturação restante é localizada em um grupo pendente entre átomos N e C. Dependendo das funcionalidades incluídas na(s) azina(s) empregada(s), as unidades mer de azina resultantes podem incluir grupo(s) pendente(s) que impedem propagação adicional de cadeias. Em particular, a menos que todos  $R^4$ - $R^7$  sejam muito pequenos (isto é, não estericamente volumosos), e geralmente somente se tanto  $R^4$  como  $R^5$  forem H e tanto  $R^6$  como  $R^7$  forem relativamente pequenos (por exemplo, H,  $C_1$ - $C_4$ , etc.), adição 1,2 tende a ocorrer preferencialmente e, dependendo do tamanho e/ou características de estabilização dos substituintes  $R^6$  e  $R^7$ , o crescimento de cadeia pode cessar.

Em situações onde adição 1,4 ocorre, o resultado é um grupamento como definido pela fórmula (II). A menos que tanto  $R^1$  como  $R^2$  seja H, essa reação torna a cadeia de polímero tecnicamente viva (isto é, aniônica) essencialmente inativa. Embora isso possa ser indesejável durante o processo de polimerização, se essa incorporação ocorrer após término de polimerização porém antes do resfriamento brusco, o radical de azina se torna um

grupamento terminal desse modo fornecendo um polímero funcionalizado.

Em situações onde adição 1,2 ocorre, o resultado é um grupamento como definido pela fórmula (I) onde o grupamento pode ser fixado ao polímero através de uma ou ambas as ligações abertas. Onde o grupamento é fixado através das duas ligações, o grupamento constitui uma unidade mer; onde é fixado através somente de uma ligação, a outra ligação se fixa a um átomo de hidrogênio, isto é, o radical de azina constitui um grupamento terminal ou grupo funcional. Em qualquer caso, o resultado pode ser uma funcionalidade, como um grupo pendente ou um grupamento terminal, como definido pela fórmula (III).

A provisão de um radical de azina como um grupamento terminal pode ser um resultado natural de polimerização (onde azina é o primeiro ou último mer a incorporar) porém, mais comumente, é obtido por funcionalização do polímero antes do resfriamento brusco, vantajosamente quando está no estado de cimento de polímero acima descrito. Um método de efetuar essa funcionalização envolve introduzir no cimento de polímero um ou mais compostos de azina e permitir que tal(tais) composto(s) de azina reaja(m) em uma extremidade do polímero.

A reação da azina com um polímero vivo pré-fabricado pode ser executada relativamente rapidamente (alguns minutos até algumas horas) em temperaturas moderadas (por exemplo, 0° a 75°C).

O resfriamento brusco pode ser conduzido por agitar o polímero e um composto contendo hidrogênio ativo, como um álcool ou ácido, por até aproximadamente 120 minutos em temperaturas de aproximadamente 25° a aproximadamente 150°C.

O solvente pode ser removido do cimento de

polímero resfriado bruscamente por técnicas convencionais como secagem por tambor, secagem por extrusor, secagem a vácuo ou similar, que pode ser combinado com coagulação com água, álcool ou vapor, dessolvatização térmica, etc., se a

---

5 coagulação for executada, a secagem em forno pode ser desejável.

O polímero resultante pode ser utilizado em um composto de material de banda de rodagem ou pode ser misturado com qualquer borracha de material de banda de rodagem convencionalmente empregada incluindo borracha

10 natural e/ou borrachas sintéticas não funcionalizadas como, por exemplo, um ou mais de homo- e interpolímeros que incluem apenas unidades mer derivadas de polieno (por exemplo, poli(butadieno), poli(isopreno), e copolímeros

15 incorporando butadieno, isopreno e similares), SBR, borracha de butila, neopreno, EPR, EPDM, borracha de acrilonitrila/butadieno (NBR), borracha de silicone, fluorelastômeros, borracha acrílica/etileno, EVA, borrachas de epicloroidrina, borrachas de polietileno clorado,

20 borrachas de polietileno clorossulfonado, borracha de nitrila hidrogenada, borracha de propileno/tetrafluoretileno e similares. Quando um(uns) polímero(s) funcionalizado(s) é/são misturado(s) com borracha(s) convencional(is), as quantidades podem variar

25 de aproximadamente 5 a aproximadamente 99% da borracha total, com a(s) borracha(s) convencional(is) compondo o restante da borracha total. A quantidade mínima depende até um ponto significativo do grau de redução de histerese desejada.

30 Sílica amorfa ( $\text{SiO}_2$ ) pode ser utilizada como carga. Sílicas são geralmente classificadas como sílicas hidratadas de processo úmido porque são produzidas por uma reação química em água, a partir da qual são precipitadas

como partículas esféricas ultrafinas. Essas partículas primárias associam fortemente em agregados, que por sua vez combinam menos fortemente em aglomerados. "Sílica altamente dispersável" é qualquer sílica tendo capacidade muito

---

5 substancial de desaglomerar e dispersar em uma matriz elastomérica, que pode ser observada por microscopia de seção fina.

Área superficial fornece uma medida segura do caráter de reforço de diferentes sílicas; o método de

10 Brunauer, Emmet e Teller ("BET") (descrito em J. Am. Chem. Soc., vol. 60, pág. 309 et seq.) é um método reconhecido para determinar uma área superficial. Área superficial BET de sílicas é geralmente menor do que 450 m<sup>2</sup>/g, e faixas úteis de superfície incluem de aproximadamente 32 a

15 aproximadamente 400 m<sup>2</sup>/g, aproximadamente 100 a aproximadamente 250 m<sup>2</sup>/g e aproximadamente 150 a aproximadamente 220 m<sup>2</sup>/g.

O pH da carga de sílica é geralmente de aproximadamente 5 a aproximadamente 7 ou ligeiramente

20 acima, preferivelmente de aproximadamente 5,5 a aproximadamente 6,8.

Algumas sílicas comercialmente disponíveis que podem ser utilizadas incluem Hi-Sil™ 215, Hi-Sil™ 233 e Hi-Sil™ 190 (PPG Industries, Inc.; Pittsburgh,

25 Pensilvânia). Outros fornecedores de sílica comercialmente disponível incluem Grace Davison (Baltimore, Maryland), Degussa Corp. (Parsippany, Nova Jérsei), Rhodia Silica Systems (Cranbury, Nova Jérsei) e J.M. Huber Corp. (Edison, Nova Jérsei).

30 Sílica pode ser empregada na quantidade de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 partes em peso (pbw) por 100 partes de polímero (phr), preferivelmente em uma quantidade de aproximadamente 5 a aproximadamente 80

phr. A faixa superior útil é limitada pela elevada viscosidade que tais cargas podem transmitir.

Outras cargas úteis incluem todas as formas de negro de fumo incluindo, porém não limitado a, negro de

5 forno, negros de canal e negros de lâmpada. Mais especificamente, os exemplos dos negros de fumo incluem negros de forno de abrasão superior, negros de forno de abrasão elevada, negros de forno de extrusão rápida, negros de forno finos, negros de forno de abrasão super

10 intermediários, negros de forno de semi-reforço, negros de canal de processamento médio, negros de canal de processamento duro, negros de canal de condução, e negros de acetileno; misturas de dois ou mais desses podem ser utilizadas. Negros de fumo tendo uma área superficial

15 (EMSA) de pelo menos 20 m<sup>2</sup>/g, preferivelmente pelo menos aproximadamente 35 m<sup>2</sup>/g, são preferidos; valores de área superficial podem ser determinados por ASTM D-1765 utilizando a técnica CTAB. Os negros de fumo podem estar em forma peletizada ou uma massa floculenta não peletizada,

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

A quantidade de negro de fumo pode ser até aproximadamente 50 phr, com aproximadamente 5 a aproximadamente 40 phr sendo típico. Quando negro de fumo é

25 utilizado com sílica, a quantidade de sílica pode ser diminuída para tão baixo quanto aproximadamente 1 phr, à medida que a quantidade de sílica diminui, quantidades menores dos meios auxiliares de processamento, mais silano se houver, podem ser empregadas.

30 Compostos elastoméricos são tipicamente cheios até um agrupamento de volume, que é o volume total de carga(s) adicionado dividido pelo volume total do material elastomérico, de aproximadamente 25%; por conseguinte,

quantidades típicas (combinadas) de cargas de reforço, isto é, sílica e negro de fumo, são aproximadamente 30 a 100 phr.

Quando sílica é empregada como carga de reforço, a adição de um agente de acoplamento, como um silano, é costumeira de modo a assegurar boa mistura e interação com o(s) elastômero. Geralmente, a quantidade de silano que é adicionada varia entre aproximadamente 4 e 20%, com base no peso de carga de sílica presente no composto elastomérico.

Agentes de acoplamento podem ter uma fórmula geral de A-T-X, na qual A representa um grupo funcional capaz de ligar física e/ou quimicamente com um grupo na superfície da carga de sílica (por exemplo, grupos de silano de superfície); T representa uma ligação de grupo de hidrocarboneto; e X representa um grupo funcional capaz de ligar com o elastômero (por exemplo, através de uma ligação contendo enxofre). Tais agentes de acoplamento incluem organossilanos, em particular alcoxisilanos polisulfurizados (vide, por exemplo, patentes US números 3.873.489, 3.978.103, 3.997.581, 4.002.594, 5.580.919, 5.583.245, 5.663.396, 5.684.171, 5.684.172, 5.696.197, etc.) ou poliorganossiloxanos contendo as funcionalidades X e A mencionadas acima. Um agente de acoplamento exemplar é bis[3-(trietóxisilil)propil]tetrassulfeto.

A adição de um meio auxiliar de processamento pode ser utilizada para reduzir a quantidade de silano empregado. Vide, por exemplo, a patente US número 6.525.118 para uma descrição de ésteres de ácido graxo de açúcares utilizados como meios auxiliares de processamento. Cargas adicionais úteis como meios auxiliares de processamento incluem, porém não são limitados a, cargas minerais, como argila (silicato de alumínio hidratado), talco (silicato de

magnésio hidratado), e mica bem como cargas não minerais como uréia e sulfato de sódio. Micas preferidas contêm principalmente alumina, sílica e potassa, embora outras variantes sejam também úteis, como exposto abaixo. As

---

5 cargas adicionais podem ser utilizadas em uma quantidade de até aproximadamente 40 phr, tipicamente até aproximadamente 20 phr.

Outros aditivos de borracha convencionais também podem ser adicionados. Esses incluem, por exemplo, óleos de

10 processo, plastificantes, antidegradantes como antioxidantes e antiozonantes, agentes de vulcanização e similares.

Todos os ingredientes podem ser misturados utilizando equipamento padrão como, por exemplo,

15 misturadores Banbury ou Brabender. Tipicamente, a mistura ocorre em dois ou mais estágios. Durante o primeiro estágio (frequentemente mencionado como estado de mistura base), a mistura é tipicamente iniciada em temperaturas de ~120° a ~130°C e aumenta até que uma denominada temperatura de

20 queda, tipicamente ~165°C, seja atingida.

Onde uma formulação inclui sílica, um estágio de retrituração separado é frequentemente empregado para

adição separada do(s) componente(s) de silano. Esse estágio é frequentemente executado em temperaturas similares a,

25 embora frequentemente levemente mais baixas do que, aquelas empregadas no estágio de mistura base, isto é, elevando de ~90°C até uma temperatura de queda de ~150°C.

Compostos de borracha reforçada são convencionalmente vulcanizados com aproximadamente 0,2 a

30 aproximadamente 5 phr de um ou mais agentes de vulcanização conhecidos como, por exemplo, sistemas de vulcanização baseados em peróxido ou enxofre. Para uma revelação geral de agentes de vulcanização apropriados, o leitor

interessado é dirigido a uma visão geral como aquela fornecida em Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chem. Tech., 3ª ed., (Wiley Interscience, Nova York, 1982), vol. 20, pág. 365-468. Agentes de vulcanização, aceleradores, etc., são

5 adicionados em um estágio de mistura final. Para assegurar que o início de vulcanização não ocorra prematuramente, essa etapa de mistura é frequentemente feita em temperaturas mais baixas, por exemplo, iniciando em ~60°C a ~65°C e não indo acima de ~105° a ~110°C.

10 Os seguintes exemplos ilustrativos não limitadores fornecem ao leitor condições detalhadas e materiais que podem ser úteis na prática da presente invenção.

#### EXEMPLOS

15 Nos exemplos, recipientes de vidro seco previamente vedados com revestimentos de septo extraído e tampas de coroa perfurada sob uma purga de N<sub>2</sub> positiva foram utilizados para todos os preparados. Butadieno (22,3% em hexano), estireno (33% em hexano), hexano, n-butil-lítio

20 (1,60 M em hexano), propanos de oxolanil oligoméricos (solução de 1,6M em hexano, armazenada sobre CaH<sub>2</sub>), e solução de hidroxitolueno butilado (BHT) em hexano foram utilizados.

Reagentes comercialmente disponíveis e materiais

25 de partida incluíram os seguintes, todos os quais foram adquiridos da Sigma-Aldrich Co. (St. Louis, Missouri) e utilizados sem purificação adicional a menos que de outro modo mencionado em um exemplo específico: ciclohexanocarboxaldeído (98% de pureza), 2-

30 piridinacarboxaldeído (99% de pureza), N-metil-2-pirrol carboxaldeído (98% de pureza), hidrazina (98% de pureza), piridina (99% de pureza), azina de acetona (98%), e azina de trans,trans-benzaldeído (99% de pureza).

Além da azina de trans,trans-benzaldeído adquirida, três compostos de azina adicionais foram preparados por reagir em temperatura ambiente 60 mmol de hidrazina com 120 mmol de, respectivamente,

5 ciclohexanocarboxaldeído, 2-piridinacarboxaldeído e N-metil-2-pirrolcarboxaldeído, cada em 100 mL de piridina e cada por ~12 horas. Cada azina resultante foi isolada e purificada utilizando a seguinte sequência: destilação a vácuo para remover piridina, diluição com éter de dietila,

10 lavagem com água, secagem (da fase orgânica) sobre MgSO<sub>4</sub>, evaporação até secura, e submissão do produto à cromatografia em coluna de sílica gel utilizando uma mistura apropriada de acetato de etila e hexano como eluente. O rendimento para cada um foi maior do que 90%.

15 Dados de teste nos Exemplos foram realizados em composições cheias feitas de acordo com a formulação mostrada na Tabela 2, uma formulação somente de negro de fumo. Nessas tabelas, N-fenil-N'-(1,3-dimetil butila)-p-fenildiamina atua como um antioxidante enquanto

20 benzotiazil-2-cicloexilsulfenamida e N,N'-difetil guanidina atuam como aceleradores.

Tabela 2: formulação de composto, somente negro de fumo

Mistura Base	Quantidade (phr)
Polímero	100
Negro de fumo (tipo N343)	55
Cera	1
N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenil diamina	0,95
ZnO	2,5
Ácido esteárico	2
Óleo de processamento aromático	10

Final	
Enxofre	1,3
Benzotiazila-2-cicloexilsulfenamida	1,7
N,N'-difenil guanidina	0,2
TOTAL	174,65

Dados que correspondem a "50°C Dynastat tan  $\delta$ " foram adquiridos de testes realizados em um espectrômetro mecânico Dynastat™ (Dynastatics Instruments Corp.; Albany, Nova York) utilizando as seguintes condições: 1 Hz, 2 kg de massa estática e 1,25 kg de carga dinâmica, uma amostra de borracha vulcanizada cilíndrica (9,5 mm de diâmetro x 16 mm de altura) e 50°C.

Os dados correspondendo a "índice de dispersão" (DI) foram calculados a partir da equação  $DI = \{100 - \exp[A \times \log_{10}(F^2H) + B]\}$  onde F é o número de picos de aspereza por cm, H é a altura de pico de aspereza média, e A e B são constantes a partir do Método B em ASTM-D 2663-89. Os dados de contorno F e H foram adquiridos por análise de amostras cortadas (~3,5 x 2 x 0,2 cm) com um perfilômetro Surfalyzer™ (Mahr Federal Inc.; Providence, Rhode Island), utilizando o procedimento descrito no Método C (da ASTM-D 2663-89).

Os dados correspondendo a "Borracha Combinada" foram determinados utilizando o procedimento descrito por J.J. Brennan e outros, Rubber Chem. And Tech., 40, 817 (1967).

#### Exemplos 1-5

A um reator purgado com N<sub>2</sub> equipado com um agitador foram adicionados 1,63 kg de hexano, 0,41 kg de solução de estireno, e 2,44 kg de solução de butadieno. O reator foi carregado com 3,60 mL de n-butil lítio, seguido por 1,05 mL de solução OOPS. A camisa do reator foi

aquecida a 50°C e após ~28 minutos, a temperatura de batelada chegou ao máximo a ~65°C.

Após um período adicional de ~30 minutos, o cimento de polímero foi transferido do reator para 5 recipientes de vidro secos. Um controle (amostra 1) foi resfriado bruscamente com isopropanol.

Quatro amostras foram terminadas (banho a 50°C por ~30 minutos) com, respectivamente, 0,46 mL (1,0 M em tolueno) de azina de trans,trans-benzaldeído (amostra 2), 10 0,46 mL (1,0 M em tolueno) de azina de ciclohexanocarboxaldeído (amostra 3), 0,92 mL (0,5 M em uma mistura de 1:1 de tolueno e THF) de azina de N-metil-2-pirrolcarboxaldeído (amostra 4), e 2,3 mL (0,2 M em clorobenzeno) de azina de 2-piridinacarboxaldeído (amostra 15 5).

Essas e o controle (amostra 1) foram coagulados em isopropanol contendo BHT e secas em tambor.

Utilizando a formulação da tabela 2 acima, compostos elastoméricos vulcanizáveis contendo cargas de reforço foram preparadas a partir das amostras 1-5. Os 20 resultados de teste físico nesses compostos são mostrados abaixo na tabela 3.

Tabela 3: dados de teste a partir dos exemplos 1-5

	1	2	3	4	5
M <sub>n</sub> (kg/mol)	117	131	118	144	81*
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	1,05	1,16	1,05	1,20	1,44
% de acoplamento	0	19,4	2,7	28,7	62,6
T <sub>g</sub> (°C)	-37,3	-36,9	-36,9	-36,8	-37,2
Índice de dispersão	94,1	94,9	96,6	96,8	96,2
Borracha Combinada (%)	13,7	34,2	25,8	30,8	27,9
171°C MDR t <sub>50</sub> (min)	2,75	2,85	2,72	2,67	2,61

171°C MH-ML (kg-cm)	19,3	16,7	18,3	17,9	18,3
ML <sub>1+4</sub> a 130°C	26,2	41,7	33,0	40,1	42,8
300% módulo a 23°C (Mpa)	11,42	14,03	12,86	13,25	13,04
Resistência à tração a 23°C (MPa)	14,57	19,00	18,14	18,77	18,59
Varredura de temp. 0°C tan δ	0,199	0,226	0,211	0,212	0,209
Varredura de temp. 50°C tan δ	0,251	0,189	0,217	0,211	0,204
RDA 0.25 - 14% ΔG' (Mpa)	4,468	1,270	1,888	1,473	1,034
50°C RDA varredura de tensão (5% de tensão) tan δ	0,2366	0,1434	0,1741	0,1498	0,1342
50°C Dynastat tan δ	0,2254	0,1452	0,1687	0,1492	0,1288

\* O  $M_n$  do polímero da amostra 5 parece provavelmente artificialmente baixo devido à interação da funcionalidade de amina 2-piridinacarboxaldeído com o material do empacotamento da coluna GPC.

5 A partir dos dados de varredura de tensão a 50°C da Tabela 3, pode-se ver que interpolímeros de estireno/butadieno tendo unidades terminais com um grupo pendente  $-N=CR^8$  fornecem, em comparação com um polímero de controle, reduções significativas (da ordem de 25-45%) em  
10 tan δ.

## REIVINDICAÇÕES

1. Vulcanizado **caracterizado** por compreender pelo menos uma carga em partículas e um polímero compreendendo grupos pendentés aromáticos diretamente  
5 ligados e um radical de azina.

2. Vulcanizado, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o radical de azina está localizado em uma extremidade do polímero.

3. Vulcanizado, de acordo com a reivindicação  
10 1, **caracterizado** pelo fato de que o radical de azina constitui uma unidade mer na cadeia de polímero.

4. Vulcanizado, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o radical de azina é um grupo definido por uma das seguintes fórmulas:

15 
$$>N-N=CR^1R^2 \quad \text{ou} \quad -N=N-CR^1R^2-$$

onde  $R^1$  e  $R^2$

são independentemente H ou um grupo de alquila, alquenila, cicloalquila, cicloalquenila, arila, alila, aralquila, alcarila ou alquinila substituído ou não  
20 substituído; ou juntos formam um grupo de alquilenos, alquenileno, cicloalquilenos, cicloalquenileno ou arileno substituído ou não substituído.

5. Vulcanizado, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado** pelo fato de que o grupo é ligado ao  
25 polímero através das duas ligações abertas.

6. Vulcanizado, de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado** por compreender um grupo pendente tendo a fórmula geral  $-N=CR^1R^2$  onde  $R^1$  e  $R^2$  são conforme a reivindicação 4, com a condição de que ambos  $R^1$  e  $R^2$  não  
30 são H.

7. Vulcanizado, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado** pelo fato de que o grupo pendente é um grupo terminal.

8. Vulcanizado, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado** pelo fato de que o grupo é ligado ao polímero através de uma das ligações abertas e a um átomo de hidrogênio através da outra das ligações abertas.-

5 9. Vulcanizado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ou 8, **caracterizado** pelo fato de que os grupos pendentes aromáticos estão em unidades mer de aromático de vinila.

10 10. Vulcanizado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ou 9, **caracterizado** pelo fato de que o polímero é o produto de reação de um polímero carbaniónico e um composto de azina.

15 11. Vulcanizado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10, **caracterizado** pelo fato de que o polímero é substancialmente linear e tem uma microestrutura 1,2 total de não mais do que 50% com base no teor de polieno total.

## RESUMO

### **VULCANIZADO FUNCIONALIZADO**

Um polímero inclui grupos pendentos aromáticos ligados diretamente e pelo menos um grupamento definido por  
5 uma das seguintes fórmulas:  $>N=N=CR^1R^2$  ou  $-N=N-CR^1R^2-$ , onde  
 $R^1$  e  $R^2$  (a) são independentemente H ou um grupo de alquila,  
alquenila, cicloalquila, cicloalquenila, arila, alila,  
aralquila, alcarila ou alquinila substituído ou não  
substituído; ou (b) juntos formam um grupo de alquilenos,  
10 alquenileno, cicloalquileno, cicloalquenileno, ou arileno  
substituído ou não substituído. O grupamento pode ser  
ligado ao polímero através de uma ou ambas das duas  
ligações abertas, e onde é ligada através de somente uma  
ligação, a outra ligação se fixa em um átomo de hidrogênio,  
15 isto é, o grupamento está em uma extremidade do polímero.  
Tais polímeros podem ser utilizados para fornecer  
composições que também incluem cargas em partículas.