



INPI
INSTITUTO
NACIONAL
DA PROPRIEDADE
INDUSTRIAL
Assinado
Digitalmente

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 1015573-2

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 1015573-2

(22) Data do Depósito: 01/07/2010

(43) Data da Publicação Nacional: 09/04/2019

(51) Classificação Internacional: C08F 236/10; C08F 2/38; C08F 279/02; C08L 53/02.

(30) Prioridade Unionista: US 61/222,477 de 01/07/2009; US 61/222,310 de 01/07/2009.

(54) Título: MÉTODO PARA FABRICAÇÃO DE INTERPOLÍMERO COM FUNCIONALIDADE HIDRÓXI-ARILA POR POLIMERIZAÇÃO INICIADA VIA RADICAL LIVRE

(73) Titular: BRIDGESTONE CORPORATION, Sociedade Japonesa. Endereço: 10-1, Kyobashi, 1-Chome, Chuo-ku, Tokyo, JAPÃO(JP), 104-8340

(72) Inventor: YUAN-YONG YAN; QIN ZENGQUAN; XIAO-DONG PAN.

(87) Publicação PCT: WO 2011/002994 de 06/01/2011

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 01/07/2010, observadas as condições legais

Expedida em: 12/11/2019

Assinado digitalmente por:

Liane Elizabeth Caldeira Lage

Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

"MÉTODO PARA FABRICAÇÃO DE INTERPOLÍMERO COM FUNCIONALIDADE
HIDRÓXI-ARILA POR POLIMERIZAÇÃO INICIADA VIA RADICAL LIVRE"

INFORMAÇÃO DO HISTÓRICO

Uma boa tração e uma boa resistência à abrasão
5 são considerações primárias para as bandas de rodagem dos
pneus; contudo, a eficiência do combustível para veículos
motorizados leva a uma argumentação sobre a questão de
minimizar a sua resistência ao rolamento, que se
correlaciona à redução na histerese e ao acúmulo de calor
10 durante a operação do pneumático. Estas considerações são,
em sua maior parte, competitivas e um pouco contraditórias;
as bandas de rodagem fabricadas de composições projetadas
para prover boa tração nas pistas, geralmente, apresentam
um aumento na resistência ao rolamento e vice-versa. Os
15 esforços para reduzir a histerese não devem comprometer as
propriedades de tração, especialmente o desempenho de
tração em condições úmidas, uma propriedade que combina
muitos fatores complexos, tais como deformação da borracha
da banda de rodagem induzida por asperezas das superfícies
20 das estradas, a taxa de drenagem de água, possíveis
interações adesivas na interface entre a superfície da
borracha e a da estrada e as possíveis interações entre
partículas de carga e componentes da superfície da estrada.

As composições de banda de rodagem geralmente
25 contêm um ou mais elastômeros e um ou mais tipos de
materiais de reforço, tais como, negro de fumo particulado
e sílica, vide, por exemplo, "The Vanderbilt Rubber
Handbook, 13ª edição (1990), PP 603-04". Carga(s),
polímero(s) e aditivos geralmente são escolhidos de modo a
30 prover uma conciliação aceitável ou um equilíbrio destas
propriedades desejadas. Garantindo que a(s) carga(s) de
reforço é (são) bem dispersa(s) por todo(s) o(s) material
(is) elastomérico(s) tanto melhora a capacidade de

processamento quanto atua para aperfeiçoar as propriedades físicas. A dispersão das partículas das cargas pode ser aperfeiçoada pelo aumento de sua interação com o(s) elastômero(s) e/ou com a diminuição da interação entre os
5 mesmos.

Um método para aumentar a dispersão das partículas é através de modificação química de um ou mais elastômeros, geralmente no na terminação, por reação de um polímero ativo (isto é, anionicamente iniciado) com um
10 agente de terminação funcional; vide, por exemplo, Patentes US 3.109.871, US 4.647.625, US 4.677.153, US 5.109.907 e US 6.977.281, bem como as referências citadas nas mesmas e as publicações posteriores que mencionam estas patentes.

Uma abordagem recente envolveu a funcionalização
15 com um composto que inclui um grupo arila que inclui múltiplas funcionalidades hidroxila, que tem a vantagem de ser eficaz com partículas de cargas convencionais, tais como sílica e negro de fumo, bem como partículas minerais não convencionais, tais como vários óxidos de metais e
20 hidróxidos, vide WO 09/086490 PCT/US2008/088384). Essa abordagem também tem mostrado evidências de que são fornecidos vulcanizados que apresentam boas propriedades de tração, mesmo em condições úmidas.

Os polímeros funcionalizados descritos no pedido
25 de patente WO 09/086490 são ditos como sendo capazes de preparação através de técnicas em solução, sendo a iniciação aniônica e a catálise de coordenação possíveis técnicas de propagação. No entanto, certos tipos de monômeros podem ser difíceis ou impossíveis de se
30 polimerizarem por esses mecanismos de propagação. Assim, os processos alternativos para a preparação de polímeros que incluem um mero resultante da incorporação de compostos que

incluem um grupo arila com múltiplas porções de hidroxila continuam a ser desejáveis.

SUMÁRIO

Os vulcanizados com propriedades desejáveis podem
5 ser obtidos a partir de compostos que empregam polímeros que incluem grupo hidroxila contendo funcionalidades arila. Tais polímeros aumentam a interatividade tanto com cargas convencionais quanto com cargas não convencionais.

É fornecido no presente pedido de patente um
10 método para obtenção de polímeros que incluem um mero derivado de um ou mais elementos de um grupo de compostos de hidróxi-arila. O método envolve a iniciação via radical livre de uma pluralidade de monômeros. Os monômeros a serem polimerizados podem incluir pelo menos um grupo hidroxila
15 ligado diretamente e/ou uma porções -OR, em que R é um grupo de proteção hidrolisável. Opcionalmente, o polímero resultante "ativo" pode ser reagido com um composto de terminação.

O método pode incluir uma etapa de reação
20 adicional na qual cada grupo de proteção é hidrolisado de modo a proporcionar grupo(s) arila que apresenta(m) pelo menos um grupo hidroxila diretamente ligado. Esta etapa adicional pode envolver a reação do polímero "ativo" com composto(s) de terminação. Este processo pode resultar em
25 um polímero que inclui múltiplas unidades de meros A, que incluem insaturação etilênica e pelo menos uma unidade de mero B que inclui um grupo pendente arila com um ou mais grupos hidroxila ligados diretamente (após hidrólise das porções R); outros tipos de mero podem também ser incluídos
30 opcionalmente. No caso em que mais de um mero B está incluído no polímero resultante, o mero B pode ser separado ou contíguo, isto é, formar um bloco. Se um bloco de unidades B estiver presente, ele pode estar relativamente

perto de um terminal do polímero, isto é, não mais que seis, quatro ou dois átomos da cadeia polimérica de uma unidade de término. A introdução seletiva do(s) monômero(s) a partir do(s) qual(is) o mero B se deriva pode controlar
5 a(s) posição(ões) do mero B resultante ao longo da cadeia polimérica. Por exemplo, uma ou mais unidades B podem ser incorporadas ao polímero após a polimerização dos outros monômeros ter sido realizada, opcionalmente seguido por resfriamento brusco ou uma reação com um composto que pode
10 prover funcionalidade terminal adicional ao polímero.

Os métodos de utilização destes tipos de polímeros, e destas composições como os vulcanizados, em que eles podem ser utilizados, e os produtos, tais como componentes do pneu, que incorporam e/ou são fabricados a
15 partir de tais composições também são fornecidos.

Em determinadas concretizações, os monômeros a serem polimerizados podem incluir polieno(s), em que alguns ou todos podem ser dienos conjugados. Nestas e em outras concretizações, o polímero pode também incluir um mero
20 vinil-aromático, que é preferencialmente incorporado substancial e aleatoriamente com o mero dieno conjugado ao longo da cadeia polimérica.

O polímero pode apresentar uma variedade de arquiteturas incluindo, substancialmente, linear,
25 ramificada, em forma de estrela, etc. Particularmente, mas não necessariamente exclusiva, quando o polímero for substancialmente linear, ele pode incluir, como uma porção terminal, o radical de um composto funcionalizante, tendo como um exemplo um composto que inclui pelo menos um grupo
30 arila com um ou mais grupos hidroxila e/ou porções -OR.

Independentemente da arquitetura ou grau de aleatoriedade, verificou-se que estes tipos de polímeros apresentam excelente interatividade com uma grande

variedade de cargas particuladas, incluindo negro de fumo e sílica, bem como com cargas não convencionais, tais como óxidos inorgânicos e hidróxidos, argilas e semelhantes.

Outros aspectos dessa invenção ficarão claros aos especialistas na técnica a partir da descrição que se segue. De modo a ajudar no entendimento da descrição, determinadas definições são fornecidas imediatamente a seguir, e estas se destinam à aplicação através de todo este relatório descritivo, a menos que o texto circundante indique explicitamente a intenção contrária:

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

"mero" ou "unidade mero" significa aquela porção de um polímero derivada de uma molécula reagente simples (por exemplo, o mero "etileno" apresenta a fórmula geral -CH₂CH₂-);

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

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

"Interpolímero aleatório" significa um interpolímero apresentando unidades mero derivadas de cada tipo de monômero constituinte incorporado de forma essencialmente não repetitiva e sendo substancialmente isento de blocos, ou seja, segmentos de três ou mais do mesmo mero;

"substituído (a)" significa que contém um heteroátomo ou uma funcionalidade (por exemplo, grupo

hidrocarbila) que não interfere com a finalidade pretendida do grupo em questão;

"ligado (a) diretamente" significa anexado(a) covalentemente sem intervenção de átomos ou grupos;

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

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

"pc" significa partes em peso (p em peso) por 100 partes em peso de borracha;

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

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

20 "grupo de proteção" significa um grupo que (1) é suficientemente reativo para o átomo de oxigênio de uma função hidroxila que, sob um primeiro conjunto de condições de reação, pode substituir o átomo de H daquele grupo, (2) é não-reativo para os radicais livres poliméricos e os iniciadores usados para prover os mesmos e, opcionalmente,
25 (3) pode ser substituído por um átomo H sob um segundo conjunto de condições de reação que diferem do primeiro conjunto;

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

"viscosidade Mooney do composto" é a viscosidade Mooney de uma composição que inclui, entre outros, um

polímero não curado ou parcialmente curado e partículas de carga(s);

"ativo" se refere a um polímero resultante de uma polimerização onde não há essencialmente nenhuma
5 transferência de cadeia e essencialmente nenhuma terminação de cadeia.

"terminal" significa uma extremidade da cadeia polimérica; e

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

DESCRIÇÃO DETALHADA DAS CONCRETIZAÇÕES ILUSTRATIVAS

Como está claro do Sumário acima, o método pode envolver uma dentre uma variedade de possíveis permutações
15 ou combinações dos mesmos, e o polímero resultante pode ser caracterizado de uma série de maneiras. Geralmente, o polímero inclui um mero de polieno e uma ou mais das unidades de mero B descritas anteriormente. Em pelo menos determinadas concretizações, o polímero pode também incluir
20 grupos aromáticos pendentes ligados diretamente.

Aqui a seguir, estão descritas a produção e a utilização de um polímero que inclui pelo menos um mero B, isto é, uma unidade que inclui uma arila pendente, e preferencialmente fenila, um grupo com pelo menos uma
25 hidroxila ligada diretamente e/ou um grupo -OR. No caso de mais de uma unidade de mero B estiver presente, elas podem estar não adjacentes entre si ou podem constituir um bloco do polímero. Em algumas concretizações, um bloco de unidades B pode estar dentro de dez, oito, seis, quatro ou
30 mesmo dois átomos na cadeia polimérica de um terminal do polímero. Em algumas das concretizações descritas, o polímero resultante inclui múltiplos meros A, isto é, unidades alquenos (algumas ou todas podendo ser derivadas

de um ou mais tipos de dienos, especificamente um ou mais tipos de dienos conjugados, por exemplo, 1,3-butadieno) e opcionalmente múltiplos meros C, isto é, unidades que incluem um grupo arila pendente, sendo particularmente um grupo fenila. Cada um dentre os meros A, B e C pode resultar da incorporação de monômeros etilenicamente insaturados. Adicionalmente ou alternativamente, o polímero pode incluir um mero de outros tipos de monômeros etilenicamente insaturados, como os monômeros vinil-aromáticos .

O mero A resulta tipicamente da incorporação de polienos, especificamente trienos (por exemplo, mirceno) e dienos, especificamente dienos C_4-C_{12} e ainda mais especificamente 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-hxadieno e similares. Alguns ou todos os meros A podem ser derivadas de um ou mais tipos de dienos, especificamente um ou mais tipos de dienos conjugados, por exemplo, 1,3-butadieno. Em algumas concretizações, essencialmente todos (isto é, pelo menos, 95%) dos polienos podem ser dienos, especificamente dienos conjugados.

Os polienos podem se incorporar às cadeias poliméricas em mais de uma forma. Especialmente, para aplicações em banda de rodagem de pneumáticos, o controle desta maneira de incorporação do polieno pode ser desejável e as técnicas para obter este controle são discutidos a seguir. Uma cadeia polimérica com uma 1,2-microestrutura total, fornecida como uma porcentagem numérica com base nos moles totais de polieno, de cerca de 8 a 80%, opcionalmente de cerca de 15 a 65%, pode ser desejável para determinadas aplicações de uso final. Um polímero que possui uma 1,2-

microestrutura total não superior a cerca de 50%, e preferivelmente não superior a cerca de 45%, e mais preferivelmente não superior a cerca de 40%, e ainda mais preferivelmente não superior a cerca de 35%, e ainda mais
5 preferivelmente não superior a cerca de 30%, com base no número de moles total de polieno, é considerado como sendo substancialmente linear.

A cadeia polimérica pode também incluir grupos aromáticos pendentos, que podem ser providos por mero C,
10 especificamente aqueles derivados de compostos vinil-aromáticos, e especificamente os vinil-C₈-C₂₀-aromáticos, tais como estireno, α -metil-estireno, p-metil-estireno, os vinil-toluenos, e os vinil-naftalenos. Quando usado em conjunto com um ou mais polienos, o mero C pode constituir
15 de cerca de 1 a 70%, de cerca de 10 a 60%, ou de cerca de 20 a 50% da cadeia polimérica; a microestrutura aleatória pode fornecer benefício específico, por exemplo, nas composições de borracha utilizadas na fabricação de bandas de rodagem. Sempre que um interpolímero de bloco for
20 desejado, as unidades C podem constituir de cerca de 1 a 90%, e geralmente de cerca de 2 a 80%, comumente a partir de cerca de 3 a 75%, e, tipicamente cerca de 5 a 70% da cadeia polimérica.

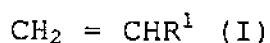
Interpolímeros exemplificativos incluem aqueles
25 nos quais um ou mais dienos conjugados são utilizados para fornecer as unidades A, isto é, polidienos; entre estes, o 1,3-butadieno pode ser um dentre vários ou o único polidieno empregado. Quando as unidades C forem desejadas, as mesmas podem ser fornecidas a partir de estireno, de
30 modo a prover, por exemplo, SBR. Em cada um dos tipos acima de interpolímeros exemplificativos, uma ou mais unidades de B também estão incluídas.

As unidades B incluem um grupo arila pendente que inclui um ou mais grupos hidroxila ligados diretamente, e preferivelmente pelo menos 2 grupos hidroxila. Uma vez que os átomos H dos grupos hidroxila são ativos e podem interferir em determinados processos de polimerização, uma ou mais unidades B podem ser providas dos compostos que incluem grupos R, isto é, grupos que são não-reativos nos tipos de condições utilizadas quando da polimerização de monômeros etilenicamente insaturados, mas que mais tarde podem ser removidos, tipicamente por hidrólise ou reação similar, de modo a proporcionar os grupos hidroxila desejados. O(s) tipo(s) específico(s) de grupo(s) protetor(es) empregados não deve(m) interferir com o processo de polimerização, e o processo de desproteção empregado para fornecer grupos hidroxila não deve destruir ou, de outra forma, reagir com a insaturação etilênica no polímero resultante da presença de unidades A. Uma classe não limitante de grupos de proteção úteis é a dos grupos trialquil-silóxi, que podem ser providos por reação dos grupos hidroxila com halogeneto de trialquil-silila. Embora os exemplos que se seguem empreguem grupos ter-butil-dimetil-siloxila, outros como acetal, éter ter-butila, éter 2-metóxi-etóxi e similares também podem ser usados.

O número de grupos hidroxila e/ou grupos OR na arila, tipicamente grupo fenila, de cada unidade B não precisa ser o mesmo. Quando o número é o mesmo, os grupos hidroxila ou OR não precisam estar na(s) mesma(s) posição(ões) nos anéis. Usando um grupo fenila como um grupo representativo de arila, em relação ao ponto de ligação do grupo fenila com a cadeia polimérica, um único grupo hidroxila ou OR pode estar localizado nas posições orto, meta ou para no anel fenila, enquanto os múltiplos grupos hidroxila ou OR podem ser fornecidos nas posições (2,3-,

2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-, 3,5-, 3,6-, 2,3,4-, 2,3, 5-, etc.) no anel fenila.

As unidades B são tipicamente providas pelos compostos vinil-aromáticos que incluem um ou mais grupos hidroxila e/ou de produção de hidroxila diretamente ligados aos seus anéis arila, tipicamente fenila. Tais compostos podem ser representados pela fórmula geral:



em que R^1 é um grupo arila, especificamente um grupo fenila ou dois ou mais anéis aromáticos fundidos, que inclui n grupos hidroxila ou OR com $1 \leq n \leq 5$ e cada R sendo, independentemente, o tipo de grupo de proteção acima descrito. (Embora cada R não precise ser idêntico, para resultar em facilidade e simplicidade, normalmente, um único tipo de porção R é usado em um dado composto). Os grupos hidroxila ou OR podem ser substituintes do mesmo anel de R^1 ou podem ser substituintes de diferentes anéis, sendo que R^1 contém três ou mais grupos hidroxila ou OR, dois deles podem ser substituintes de um anel com o(s) outro(s) sendo substituinte(s) do outro anel ou dos outros anéis. Em uma modalidade, dois grupos hidroxila ou OR podem estar nas posições 3 e 4 do mesmo anel dentro do grupo arila, e de preferência um grupo fenila. Quando R^1 for diferente do grupo fenila e incluir mais que um grupo hidroxila ou OR e quando os grupos hidroxila ou OR estiverem em mais de um anel, pelo menos dois dos grupos hidroxila ou OR estão de preferência pelo menos um pouco próximos, isto é, ligados diretamente aos átomos C do anel que são separados por não mais de 4, e preferivelmente 3, e ainda mais preferivelmente 2, dos outros átomos do anel.

O número de unidades B é tipicamente pequeno em relação ao número de outras unidades; verificou-se que um número relativamente pequeno de unidades B fornece um nível

satisfatório de propriedades desejadas, com melhorias adicionais naquelas propriedades não necessariamente sendo proporcionais ao número de unidades B presentes. Este número relativamente pequeno pode ser expresso de várias maneiras. Por exemplo, a percentagem em peso do polímero final atribuível às unidades B geralmente é inferior a 2%, e mais comumente de cerca de 0,1 a 1,5%, e tipicamente de cerca de 0,2 a 1,0%. A percentagem de mero B em relação ao número total de meros no polímero é geralmente inferior a 1%, e mais geralmente de cerca de 0,01% a cerca de 0,75%, e tipicamente de cerca de 0,05 a cerca de 0,5%. O número total de unidades de B em um dado polímero é geralmente de 1 a várias dezenas, geralmente de 1 a 12, mais comumente de 1 a 10, e mais comumente de 1 a 5.

As unidades B podem ser separadas umas das outras, ou duas ou mais unidades B podem ser contíguas ao longo da cadeia polimérica. (Embora o especialista na técnica entenda como sintetizar interpolímeros aleatórios e em bloco, cada um deles será discutido em detalhes a seguir.) Além disso, as unidades B podem ser incorporadas perto do início da polimerização, perto do fim da polimerização, ou em qualquer um ou mais pontos intermediários; nas primeiras duas possibilidades anteriores, uma unidade B pode ser fornecida dentro de 6 átomos e dentro de 2 unidades da cadeia polimérica, adjacentes a um terminal do polímero, ou como uma unidade terminal, tanto sozinha quanto como parte de um bloco.

Com base na descrição anterior das quantidades relativas de meros B e C nos interpolímeros resultantes, o interpolímero pode conter de cerca de 99% a cerca de 28% de mero A, de cerca de 90% a cerca de 38% de mero A ou a partir de cerca de 80% a cerca de 48% de mero A (para um interpolímero aleatório) ou cerca de 99% a cerca de 8% de

mero A, de cerca de 98 a cerca de 18% de mero A, de cerca de 97% a cerca de 23% de mero A, ou a partir de cerca de 95 % a cerca de 28% de mero A (para um interpolímero em bloco). O restante desta descrição se concentra em técnicas
5 de polimerização via radicais para fornecer interpolímeros do tipo descrito acima. Os termos "polimerização via radical" e "polimerização via radicais livres" são utilizados no presente documento indiferentemente.

Sob condições de polimerização via radical
10 convencionais, a polimerização em emulsão ou suspensão pode ser realizada utilizando um iniciador de polimerização a uma temperatura variando de -10°C a 200°C , e de preferência de 0°C a 100°C . Preferivelmente, a polimerização via radical é uma polimerização em emulsão.

15 O iniciador de polimerização usado na polimerização via radical pode ser qualquer um dos convencionais iniciadores de polimerização via radicais que incluem, por exemplo, peróxidos orgânicos, tais como peróxido de benzoíla, peróxido de laurila, hidroperóxido de
20 ter-butíla, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de p-metano, peróxido di-ter-butíla, peróxido de dicumila e similares. Além disso, os iniciadores de polimerização via radical podem incluir perácidos e seus ésteres, tais como, ácido peracético e per-sulfato de potássio, peróxidos, tais
25 como peróxido de laurila e peróxido de benzoíla, e compostos azo, tais como 2,2'-azobis-isobutiro-nitrila e uma mistura dos mesmos. Qualquer um destes iniciadores de polimerização via radical pode ser usado sozinho ou em combinação de dois ou mais.

30 Outros tipos de polimerizações via radical livre "ativo" podem prover um alto grau de controle da composição, arquitetura, morfologia de fase e microestrutura dos polímeros produzidos de acordo com a

presente invenção. Estes tipos de polimerizações via radicais livres estão descritos em uma série de referências, incluindo a patente US 6.992.156, cuja descrição é incorporada ao presente pedido de patente como
5 referência. Tais polimerizações incluem Polimerização via Radical por Transferência Atômica (ATRP), Polimerização Mediada por Nitróxido (NMP), Transferência de Fragmentação via Adição Reversível (RAFT), Transferência Degenerativa (DT), bem como outra reação de polimerização via Radicais
10 Livres Estáveis (SFR). Devido à natureza ativa destes tipos de polimerizações via radicais, a funcionalidade adicional ou outra mais pode ser incorporada aos polímeros resultantes.

Um agente de transferência de cadeia, tal como
15 mercaptanos, incluindo ter-dodecil-mercaptano, n-dodecil-mercaptano e similares, tetracloreto de carbono, tioglicóis, diterpeno, terpinoleno, gama-terpineno e similares podem também ser usados em combinação.

Um emulsificante utilizado em uma polimerização
20 em emulsão pode, por exemplo, ser um tensoativo aniônico, um tensoativo não-iônico, um tensoativo catiônico, bem como um tensoativo anfotérico e similares. Um tensoativo à base de flúor também pode ser empregado. Qualquer um destes emulsificantes pode ser usado sozinho ou em combinação de
25 dois ou mais.

Um estabilizante de suspensão empregado em uma polimerização em suspensão pode ser, por exemplo, um poli(álcool vinílico), poliacrilato de sódio, hidróxi-etil celulose e similares. Qualquer um destes estabilizantes
30 pode ser utilizado sozinho ou em combinação de dois ou mais.

Em uma polimerização em emulsão ou uma polimerização em suspensão, os monômeros, um iniciador de

polimerização via radical e similares podem ser carregados, todos eles, no vaso de reação de uma só vez, ou eles podem ser adicionados contínua ou intermitentemente ao longo do período da reação. A polimerização pode ser realizada em um
5 vaso de reação isento de oxigênio a 0 a 80°C, com mudança de temperatura, condição de agitação ou semelhantes, conforme desejado durante a reação. A polimerização pode ser em um sistema contínuo ou em um sistema em bateladas.

A polimerização pode ser conduzida em qualquer
10 uma dentre uma ampla faixa de pressões, embora tipicamente a polimerização seja conduzida a uma pressão na qual todos os monômeros podem ser mantidos na fase líquida. Pressões mais elevadas podem ser utilizadas quando necessário ou desejado, tipicamente através da pressurização do reator
15 com um gás que seja inerte para a reação de polimerização.

A polimerização pode ser agitada, e a reação prossegue durante um período de tempo suficiente para resultar na formação do polímero desejado, geralmente a partir de cerca de 0,01 a cerca de 48 horas, e comumente a
20 partir de cerca de 0,02 a cerca de 36 horas, e tipicamente de cerca de 0,05 a cerca de 24 horas.

Quando for desejado que as unidades B estejam localizadas preferencialmente em um ou mais pontos ao longo da cadeia polimérica, um ou mais compostos conforme
25 representados pela fórmula (I) podem ser programados, de modo a serem incorporados ao(s) local(is) desejado(s). Caso os outros tipos de monômeros sejam essencialmente esgotados (isto é, polimerizados), a liberação programada dos compostos do tipo da fórmula I pode resultar em um bloco de
30 unidades B que, se nenhum monômero adicional for carregado ao vaso de polimerização, pode resultar em um bloco B terminal. Alternativamente, a polimerização pode ser iniciada apenas com os compostos do tipo da fórmula (I)

presentes, de modo a formar um bloco inicial de unidades B seguido pela adição de outros tipos de monômeros concebidos para proporcionar outros tipos de unidades, quer em uma forma aleatória ou em bloco.

5 Os polímeros que incluem uma ou mais unidades B, independentemente se distribuídos aleatoriamente ou fornecidos como um bloco, podem ter as propriedades de escoamento a frio melhoradas em relação aos polímeros similares não contendo unidades B. O nível de melhoria pode
10 ser dimensionado de acordo com o número de unidades B presentes, embora a correlação não seja necessariamente linear e seja influenciada pela posição (por exemplo, perto de uma extremidade da cadeia versus meio da cadeia) e pela proximidade (por exemplo, aleatório versus em bloco) das
15 unidades B após um grau desejado de conversão ter sido atingido, o polímero de látex resultante pode ser estabilizado, o vapor extraído para remover qualquer monômero não reagido, coagulado usando ácido inorgânico e auxiliares químicos, lavado e seco.

20 Quando for desejada tal funcionalidade ou outra adicional para melhorar a interação com a carga particulada, um polímero ativo pode ser adicionalmente funcionalizado por reação com um reagente de terminação apropriado, um agente de acoplamento e/ou um agente de
25 ligação. O especialista na técnica está familiarizado com inúmeros exemplos de funcionalidades terminais que podem ser fornecidas através deste tipo de funcionalização pós-polimerização, incluindo aquelas descritas no pedido de patente WO09/_____. Para detalhes adicionais, o leitor
30 interessado poderá buscar em qualquer uma das patentes US 4.015.061, US 4.616.069, US 4.935.471, US 5.153.159, US 5.149.457, US 5.196.138, US 5.329.005, US 5.496.940, US 5.502.131, US 5.567.815, US 5.610.227, US 5.663.398,

US 5.786.441, US 6.812.295, US 7.153.919, etc., bem como referências citadas nessas patentes e publicações posteriores citando essas patentes, vide também os pedidos de patente US 2007/0149744, US 2007/0037956, 5 US 2007/0078232, US 2008/0027171 e outros.

A reação da maioria dos tipos de compostos funcionalizantes com os polímeros ativos pode ser realizada de forma relativamente rápida (de alguns minutos a algumas horas), em temperaturas moderadas (por exemplo, 0°C a 10 75°C). Embora não seja sempre necessário, o resfriamento brusco pode ser conduzido por agitação do polímero e um composto contendo hidrogênio ativo, tal como um álcool ou ácido, durante até cerca de 120 minutos em temperaturas de cerca de 25°C a cerca de 150°C.

15 Durante a polimerização e qualquer funcionalização opcional pós-polimerização, as condições anaeróbias tipicamente presentes no vaso de polimerização são tais que essencialmente todas as porções R permanecem. Uma garantia de que a maior parte das porções, se não todas 20 as porções, sejam convertidas em átomos de hidrogênio é desejável de modo a aumentar a interatividade entre o polímero funcionalizado e a carga particulada (quando o polímero é usado em composições de carga). Embora as condições da reação de funcionalização (ou as condições 25 envolvidas no resfriamento brusco e no processamento, descritas a seguir) possam ser suficientes para hidrolisar alguns dos grupos R², uma reação de hidrólise separada programada para garantir a completa conversão a átomos de H pode ser utilizada. O especialista na técnica tem 30 conhecimento de várias reações de hidrólise potencialmente úteis, embora uma rota exemplificativa seja estabelecida nos exemplos que se seguem.

Durante o processamento anterior e/ou a formação a composição descrita a seguir, alguns dos grupos hidroxila gerados pela desproteção das unidades B podem sofrer mais uma reação, por exemplo, com outros grupos funcionais presentes no composto.

Os polímeros produzidos de acordo com as técnicas via radicais apresentam, de modo geral, um peso molecular médio numérico (M_n) de até cerca de 1.000.000 Daltons. Em determinadas modalidades, o M_n pode ser tão baixo quanto cerca de 2.000 Daltons; nestas e/ou em outras modalidades, o M_n vantajosamente pode ser de pelo menos cerca de 10.000 Daltons ou pode variar de cerca de 10.000 a cerca de 500.000 Daltons ou entre cerca de 20.000 a cerca de 350.000 Daltons. Muitas vezes, o M_n é tal que uma amostra de polímero apresenta uma viscosidade Mooney de goma ($ML_4/100^\circ C$) de cerca de 2 a cerca de 150, e mais comumente entre cerca de 2,5 a cerca de 125, e ainda mais comumente entre cerca de 5 a cerca de 100, e de modo geral entre cerca de 10 a cerca de 75.

O polímero resultante pode ser utilizado em uma composição mestre para banda de rodagem ou pode ser combinado com qualquer borracha mestre de banda de rodagem empregada convencionalmente, incluindo borracha natural e/ou borrachas sintéticas não funcionalizadas, tais como, por exemplo, um ou mais homo- e interpolímeros que incluem apenas unidades meros derivadas de polieno (por exemplo, poli(butadieno), poli(isopreno) e copolímeros incorporando butadieno, isopreno e similares), SBR, borracha butílica, neopreno, EPR, EPDM, borracha de acrilonitrila/butadieno (NBR), borracha de silicone, flúor-elastômeros, borracha etileno/acrílica, EVA, borrachas epicloridrina, borrachas de polietileno clorado, borrachas de polietileno clorossulfonado, borracha nitrílica hidrogenada, borracha

de tetraflúor-etileno/propileno e similares. Quando o(s) polímero(s) funcionalizado(s) for(forem) combinado(s) com borracha(s) convencional(is), as quantidades podem variar de cerca de 5 a cerca de 99% da borracha total, com a(s) 5 borracha(s) convencional(is) constituindo o equilíbrio da borracha total. A quantidade mínima depende significativamente do grau desejado de redução da histerese.

10 A sílica amorfa (SiO_2) também pode ser utilizada como uma carga. As sílicas são, de modo geral, classificadas como sílicas hidratadas em processo a úmido, porque elas são produzidas por uma reação química em água, a partir da qual elas são precipitadas como partículas esféricas, ultrafinas. Estas partículas primárias se 15 associam fortemente em agregados, que por sua vez se combinam mais fracamente em aglomerados. A "sílica altamente dispersível" é qualquer sílica possuindo uma capacidade bastante substancial de desaglomeração e dispersão em uma matriz elastomérica que pode ser observada 20 por microscopia de seção fina.

A área de superfície fornece uma medida confiável do caráter de reforço das diferentes sílicas; o método de Brunauer, Emmet e Teller ("BET") (descrito em *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, página 309 e sequência) é um método 25 reconhecido para determinar a área superficial. As áreas superficiais BET das sílicas geralmente são inferiores a $450 \text{ m}^2/\text{g}$ e faixas úteis de superfície incluem de cerca de 32 a cerca de $400 \text{ m}^2/\text{g}$, cerca de 100 a cerca de $250 \text{ m}^2/\text{g}$ e cerca de 150 a cerca de $220 \text{ m}^2/\text{g}$.

30 O pH da carga de sílica é geralmente de cerca de 5 a cerca de 7 ou ligeiramente maior, e preferivelmente de cerca de 5,5 a cerca de 6,8.

Algumas sílicas comercialmente disponíveis que podem ser empregadas incluem Hi-Sil^{MR}215, Hi-Sil^{MR}233 e Hi-Sil^{MR}190 (PPG Industries, Inc.; Pittsburgh, Pensilvânia). Outros fornecedores de sílica comercialmente disponíveis
5 incluem Grace Davison (Baltimore, Maryland), Degussa Corp. (Parsippany, New Jersey), Rhodia Silica Systems (Cranbury, New Jersey) e J.M. Huber Corp. (Edison, New Jersey).

A sílica é geralmente empregada na quantidade de 1 a cerca de 100 pc, e preferivelmente em uma quantidade de
10 cerca de 5 a cerca de 80 pc. A faixa superior útil é limitada pela alta viscosidade que tais cargas podem fornecer.

Outras cargas úteis incluem todas as formas de negro de fumo incluindo, porém não limitado a, negros de
15 fumo de forno, de canal e de lâmpadas. Mais especificamente, exemplos de negros de fumo incluem os tipos negros de forno de super-abrasão, de alta abrasão, de extrusão rápida, de finos, de super-abrasão intermediário, de semi-reforço, de processamento médio, de
20 processamento rígido, de condução e negros de acetileno; misturas de dois ou mais destes podem ser usadas. Negros de fumo possuindo área superficial (EMSA) de pelo menos 20 m²/g, e preferivelmente de pelo menos 35 m²/g; os valores das áreas superficiais podem ser determinados pelo Método
25 Padrão ASTM D-1765 usando a técnica CTAB. Os negros de fumo podem estar na forma esferonizada ou uma massa floculante não esferonizada, embora o negro de fumo não esferonizado possa ser preferido para uso em determinados misturadores.

30 A quantidade de negro de fumo pode ser de até cerca de 50 pc, sendo tipicamente de cerca de 5 a cerca de 40 pc. Quando o negro de fumo é utilizado com sílica, a quantidade de sílica pode ser diminuída para valores tão

baixos quanto cerca de 1 pc; conforme a quantidade de sílica diminui, menores serão as quantidades de auxiliares de processamento, mais o silano se houver, podem ser empregadas.

5 Os compostos elastoméricos são, tipicamente, carregados a uma fração em volume, que é o volume total da(s) carga(s) adicionada(s), dividido pelo volume total do material elastomérico, de cerca de 25%; e conseqüentemente, quantidades típicas (combinadas) de cargas de reforço, isto
10 é, sílica e negro de fumo, são de cerca de 30 a 100 pc.

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

Os agentes de acoplamento podem ter a fórmula geral A-T-G, na qual A representa um grupo funcional capaz
20 de se ligar física e/ou quimicamente com um grupo na superfície da carga de sílica (por exemplo, grupos silanol de superfície); T representa uma ligação do grupo hidrocarboneto; e G representa um grupo funcional capaz de se ligar a um elastômero (por exemplo, através de uma
25 ligação contendo enxofre). Tais agentes de acoplamento incluem organossilanos, especificamente alcóxissilanos polissulfurizados (vide, por exemplo, as patentes US 3.873.489, US 3.978.103, US 3.997.581, US 4.002.594, US 5.580.919, US 5.583.245, US 5.663.396, US 5.684.171,
30 US 5.684.172, US 5.696.197, etc.) ou poliorganossiloxanos portando funcionalidades G e A mencionadas acima. Um agente de acoplamento exemplificativo é o bis[3-(trietóxi-silil)propil]tetra-sulfeto.

Além disso, um auxiliar de processamento pode ser usado para reduzir a quantidade de silano a ser empregada. Vide, por exemplo, a patente US 6.525.118 quanto à descrição dos ésteres de ácido graxo de açúcares usados
5 como auxiliares de processamento. Cargas adicionais úteis como auxiliares de processamento incluem, porém não estão limitadas a, cargas minerais, tais como, argila (silicato de alumínio hidratado), talco (silicato de magnésio hidratado) e mica, bem como cargas não minerais, tais como
10 uréia e sulfato de sódio. As micas preferidas contêm, principalmente, alumina, sílica e potassa, embora outras variantes também sejam úteis. As cargas adicionais podem ser utilizadas em uma quantidade de até cerca de 40 pc, e tipicamente até cerca de 20 pc.

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 em
20 equipamento padrão, tal como, por exemplo, misturadores Banbury ou Brabender. Tipicamente, a mistura ocorre em dois ou mais estágios. Durante o primeiro estágio (também conhecido como estágio de batelada mestre), a mistura começa tipicamente em temperaturas de cerca de 120°C a
25 cerca de 130°C e aumenta até que uma temperatura assim chamada de queda, tipicamente de cerca de 165°C, seja alcançada.

Quando uma formulação inclui sílica, um estágio de remoagem separado é tipicamente empregado para adição
30 separada do(s) componente(s) de silano. Este estágio é frequentemente realizado em temperaturas semelhantes, embora frequentemente e ligeiramente inferiores às temperaturas empregadas no estágio de batelada mestre, isto

é, elevando de cerca de 90°C para uma temperatura de queda de cerca de 150°C.

Os compostos de borracha reforçados convencionalmente são curados com cerca de 0,2 a cerca de 5
5 pc de um ou mais dos agentes de vulcanização mais conhecidos, tais como, por exemplo, sistemas de cura à base de enxofre ou peróxido. Para uma descrição geral dos agentes de vulcanização apropriados, o leitor interessado deve se referir a Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chem. Tech.*,
10 terceira edição, (Wiley Interscience, New York, 1982), vol. 20, páginas 365-468. Os agentes de vulcanização, aceleradores, etc., são adicionados em um estágio de mistura final. De modo a garantir que o estágio de vulcanização não ocorra prematuramente, esta etapa da
15 mistura é frequentemente realizada em temperaturas mais baixas, por exemplo, iniciando em 60° a 65°C e não prosseguindo para mais de 105° a cerca de 110°C.

Os ensinamentos relevantes de todos os documentos de patente mencionados acima são incorporados como
20 referência.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para fornecer um polímero que compreende múltiplos grupos funcionais hidroxiarila, o método compreendendo a polimerização iniciada via radical de
5 uma pluralidade de monômeros que compreendem pelo menos um polieno, um composto aromático de vinila C₈-C₂₀ e pelo menos um composto definido pela fórmula geral (I),



em que R¹ é um grupo arila tendo de 2 a 5 substituintes -OR, com R sendo um grupo protetor,
10 **caracterizado** pelo polímero compreender:

unidades A resultantes da incorporação de pelo menos um polieno;

de 1 a 12 unidades B resultantes da incorporação de pelo menos um composto definido pela fórmula geral (I),
15 pelo menos 3 unidades B constituindo um bloco contíguo; e

de 20% a 50% de unidades C resultantes da incorporação de pelo menos um composto aromático de vinila C₈-C₂₀.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1,
20 **caracterizado** por compreender reagir o polímero com um composto contendo heteroátomos de modo a fornecer funcionalização terminal ao polímero.

3. Método, de acordo com a reivindicação 2,
caracterizado por compreender hidrolisar o grupo protetor.

25 4. Método, de acordo com a reivindicação 1,
caracterizado por compreender hidrolisar o grupo protetor.

5. Método, de acordo com a reivindicação 1,
caracterizado pelo bloco contíguo ser não mais do que seis átomos na cadeia de polímero a partir de um terminal do
30 polímero.

6. Método, de acordo com a reivindicação 5,
caracterizado por compreender hidrolisar o grupo protetor.

7. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo composto de fórmula geral (I) compreender os substituintes -OR nas posições 3 e 4 de um anel do grupo arila.

5 8. Método, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo grupo arila ser um grupo fenila.

9. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo o pelo menos um polieno compreender um ou mais dienos.

10 10. Método, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo o um ou mais dienos compreender pelo menos um tipo de dieno conjugado.

11. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo polímero ser substancialmente linear.

15 12. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo grupo arila ser um grupo fenila.

13. Método, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo grupo fenila compreender os substituintes -OR nas posições 3 e 4.

20 14. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por cada R, independentemente, ser um grupo trialquilsiloxila, acetal, terc-butiléter ou éter de 2-metoxietoxi.

25 15. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelas unidades A e C serem aleatoriamente distribuídas.