



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0820764-0 B1



(22) Data do Depósito: 11/12/2008

(45) Data de Concessão: 12/02/2019

(54) Título: PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE COPOLÍMERO DE 1,3-BUTADIENO E ESTIRENO CONTENDO EM SUA CADEIA PRINCIPAL SEGMENTO ALEATÓRIO, SEGUIDO DE BLOCO COM ESTRUTURA DIFERENCIADA DA CADEIA PRINCIPAL, HOMOPOLIMÉRICO OU COPOLIMÉRICO, FUNCIONALIZADO E PRODUTO OBTIDO A PARTIR DO MESMO

(51) Int.Cl.: C08C 19/44; C08F 8/42; C08F 297/04.

(30) Prioridade Unionista: 14/12/2007 BR PI0704674-0.

(73) Titular(es): ARLANXEO BRASIL S.A..

(72) Inventor(es): LUIZ FERNANDO NICOLINI; MAURO CRESTA DE BARROS DOLINSKY; CARLOS ROBERTO DE ALBUQUERQUE CAMPOS; FERNANDO VASCONCELOS FIGUEIRÊDO; MÔNICA DE ALMEIDA DE SANT'ANNA; CLÓVIS HENRIQUES DE LIRA; NEUSA MARIA TOCCHETO PIRES.

(86) Pedido PCT: PCT IB2008003442 de 11/12/2008

(87) Publicação PCT: WO 2009/077839 de 25/06/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 11/06/2010

(57) Resumo: PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE COPOLÍMERO DE 1,3-BUTADIENO E ESTIRENO CONTENDO EM SUA CADEIA PRINCIPAL SEGMENTO ALEATÓRIO, SEGUIDO DE BLOCO COM ESTRUTURA DIFERENCIADA DA CADEIA PRINCIPAL, HOMOPOLIMÉRICO OU COPOLIMÉRICO, FUNCIONALIZADO E PRODUTO OBTIDO A PARTIR DO MESMO . A presente invenção refere-se a um processo para preparação de copolímero de 1, 3-butadieno e estireno que contém em sua cadeia principal um segmento aleatório seguido de bloco com estrutura diferenciada da cadeia principal homopolimérico ou copolimérico funcionalizado e o produto assim obtido .

PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE COPOLÍMERO DE 1,3-BUTADIENO E
ESTIRENO CONTENDO EM SUA CADEIA PRINCIPAL SEGMENTO
ALEATÓRIO, SEGUIDO DE BLOCO COM ESTRUTURA DIFERENCIADA DA
CADEIA PRINCIPAL, HOMOPOLIMÉRICO OU COPOLIMÉRICO,
5 **FUNCIONALIZADO E PRODUTO OBTIDO A PARTIR DO MESMO.**

A presente invenção refere-se a um processo para
preparação de copolímero de 1,3-butadieno e estireno que
contém em sua cadeia principal um segmento aleatório
seguido de bloco com estrutura diferenciada da cadeia
10 principal homopolimérico ou copolimérico funcionalizado e o
produto assim obtido.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

A obtenção de materiais perfeitamente adaptados à sua
utilização, tem sido um desafio constante para a ciência e
15 a tecnologia nos últimos tempos. A demanda crescente por
materiais que apresentem um balanço adequado de
propriedades importantes e específicas, somada às
restrições ecológicas na sua utilização, tem exigido um
grande esforço dos cientistas na busca de soluções
20 inovadoras para esses desafios.

A ciência dos polímeros tem contribuído decisivamente
neste processo. Graças a pesquisa intensiva e a utilização
de sofisticados processos de polimerização, novos produtos
tem sido obtidos, com uma união de propriedades até então
25 não encontradas nos materiais tradicionalmente conhecidos.
A ênfase no respeito ao meio ambiente tem orientado esta
pesquisa, gerando processos e produtos cada vez mais
adequados ecologicamente.

Dentro da ampla variedade de polímeros conhecidos, os elastômeros ocupam um lugar de destaque. Devido a sua grande capacidade de se deformarem elasticamente, quando submetidos a tensões, e de retornarem espontaneamente a sua
5 forma original, ao cessarem as tensões, os elastômeros, desde que corretamente utilizados na forma de compostos vulcanizados, podem ser empregados na obtenção de muitos e importantes produtos. Entre eles estão principalmente os pneus, em toda a sua complexidade, incluindo suas partes
10 como a banda de rodagem, paredes laterais etc, além de mantas, correias e uma ampla gama de produtos técnicos.

Estes produtos de borracha ou elastoméricos precisam, em determinadas aplicações, apresentar uma série de propriedades, as quais nem sempre podem ser reunidas
15 simultaneamente. No caso dos pneus para automóveis, onde são necessárias propriedades como elasticidade, baixo desgaste por abrasão, boa adesão em diferentes superfícies, além da resistência à derrapagem em superfícies molhadas, em baixas e em altas temperaturas. A melhoria no desempenho
20 de uma destas propriedades, normalmente resulta num decréscimo no desempenho de outra, igualmente desejável, de modo que, na maioria das vezes, torna-se impossível a otimização de todas elas.

Numerosas soluções têm sido utilizadas pelos
25 fabricantes de pneus, com o objetivo de reunir e melhorar estas diferentes propriedades nos seus produtos, consistindo essencialmente, no uso combinado de diferentes elastômeros, na utilização de diferentes cargas de reforço, que interajam física e quimicamente com estes elastômeros,

e no uso de aditivos compatibilizantes, no preparo de compostos de borracha vulcanizáveis.

Por exemplo, pneus fabricados com elastômeros do tipo SBR (copolímeros 1,3-butadieno-estireno), tanto os obtidos em emulsão a frio (E-SBR) como os em solução (S-SBR), com um teor de estireno combinado em torno de 23%, apresentam alta resistência à derrapagem em superfície molhada, mas também alta resistência ao rolamento. Já os pneus fabricados com elastômeros convencionais, como o 1,4-Cis BR (Polibutadieno Alto Cis), NR (Borracha Natural) e o IR (Poliisopreno), apresentam baixa resistência ao rolamento, mas com baixa resistência à derrapagem em superfície molhada (P.L.A. Coutinho, C.H. Lira, L. F. Nicolini, A Ferreira; Elastômeros para o "Green Tire", 1º Congresso de La Industria Quimica y Petroquimica del Mercosur, Buenos Aires, Argentina, 1998). A combinação adequada destes diferentes elastômeros, nos compostos vulcanizados, permite a obtenção de pneus com um melhor balanço de propriedades.

Também o uso de aditivos compatibilizantes, utilizados no preparo dos compostos vulcanizados, ou ainda, o emprego de elastômeros modificados na sua estrutura polimérica, incluindo a incorporação de grupos funcionais específicos, aumentam a miscibilidade entre os diferentes elastômeros, bem como, a interação destes com as cargas de reforço, o que melhora acentuadamente as propriedades finais do pneu.

Como é descrito na literatura, um aumento no teor de unidades 1,2-vinílicas, nos segmentos polidiênicos de elastômeros do tipo S-SBR, resulta num aumento da sua temperatura de transição vítrea (T_g), o que proporciona uma

melhora na propriedade de resistência à derrapagem de compostos vulcanizados próprios para pneus. (C.H. Lira, L. F. Nicolini, G. Weinberg, N.M.T. Pires, P.L.A. Coutinho - Elastomers For High Performance Tires - Presented at Meeting of Rubber Division, American Chemical Society, Cleveland, paper nº112, 2001).

Além disso, foi demonstrado que um teor mais elevado destas unidades favorece a solubilidade dos elastômeros do tipo S-SBR em outros elastômeros, tais como 1,4 Cis-BR e NR (R. H. Schuster, H. M. Issel and V. Peterseim - Selective Interactions in Elastomers; A Base for Compatibility and Polymer-Filler Interactions; Rubber Chem. Technol., 69, 5, 1996).

Desta forma, qualquer modificação estrutural que possa ser incorporada aos diferentes elastômeros, as quais venham a favorecer a miscibilidade entre ambos, além de uma melhor compatibilidade destes com as diferentes cargas de reforço empregadas em compostos elastoméricos vulcanizados, pode melhorar ainda mais as propriedades finais dos pneus.

Há especial interesse na banda de rodagem, parte do pneu onde se concentram os principais esforços mecânicos e onde as propriedades que envolvem segurança, como a resistência à derrapagem em superfícies molhadas e/ou congeladas, são exigidas.

Os compostos elastoméricos utilizados na produção de pneus, especialmente na banda de rodagem, possuem normalmente em sua constituição copolímeros formados por um dieno conjugado e um monômero com estrutura vinil aromática.

Elastômeros do tipo S-SBR são os mais utilizados. Estes copolímeros, os quais apresentam uma distribuição predominantemente aleatória dos seus meros constituintes, ao longo das suas cadeias poliméricas, mas que podem
5 apresentar também segmentos com distribuição blocada ou ainda, uma mistura de distribuição aleatória e blocada dos mesmos, são decisivos na obtenção das propriedades finais do pneu. A seguir serão suscitados ensinamentos que retratam o atual estágio da arte os quais são presentemente
10 incorporados em seu inteiro teor como referência.

Conforme dito anteriormente, o estado da técnica relacionado a pneus, em especial a bandas de rodagem, requer um nível de desenvolvimento que possibilite o emprego de novos materiais, ou seja, polímeros
15 especialmente preparados que possibilitem a obtenção de pneus (e bandas de rodagem) com alto desempenho e propriedades específicas.

Nos documentos de patente EP 0929582 (US 6,013,718) e EP 1110998 (US 6,667,362 B2) é descrito o preparo e uso de
20 polidienos e de copolímeros resultantes da copolimerização entre dienos conjugados e um monômero com estrutura vinil aromática (ex.: S-SBR), que contém grupos funcionais siloxano e silanol no segmento terminal das cadeias poliméricas. Estes grupos interagem com a sílica utilizada
25 como carga em compostos vulcanizados, melhorando suas propriedades. As patentes exibem os resultados comparativos obtidos com o emprego destes elastômeros em diversos compostos elastoméricos vulcanizados.

A patente GB 2368069 descreve o processo de preparo de polímeros funcionalizados em ambas as extremidades das cadeias poliméricas, sendo sua estrutura essencialmente de um tribloco, onde o segmento intermediário pode ser um polidieno ou um copolímero resultante da copolimerização entre um dieno conjugado e um monômero com estrutura vinil aromática (Ex.:S-SBR), onde os segmentos terminais são preferencialmente polidialquilsiloxanos.

A patente EP 0849 333 B2 descreve o uso de siloxanos substituídos na preparação de polidienos ou de copolímeros resultantes da copolimerização entre dienos conjugados e um monômero com estrutura vinil aromática. O uso destes polímeros funcionalizados em compostos elastoméricos vulcanizados e as propriedades observadas são também apresentadas.

Em vista dos desenvolvimentos do estado da técnica tal como acima descritos, a presente invenção proporciona um produto e um processo de preparação de uma nova família de elastômeros do tipo S-SBR, destinados principalmente à produção de pneus com melhor desempenho. A produção destes elastômeros faz uso de avançados processos de polimerização, permitindo um grande controle sobre a macroestrutura e microestrutura do polímero.

O produto elastomérico assim produzido possibilita a produção de pneus com especificação e desempenhos altamente desejados, particularmente no que diz respeito à banda de rodagem.

OBJETIVO DA INVENÇÃO

O objeto desta invenção é a preparação de elastômeros do tipo S-SBR (copolímeros de 1,3-butadieno-estireno) modificados em sua estrutura polimérica e funcionalizados na extremidade destas, e seu processo de preparação.

Mais especificamente, esta invenção trata do preparo de copolímeros do tipo S-SBR, com macroestrutura e microestrutura controladas, da introdução de blocos com um ou mais monômeros no final das cadeias poliméricas, seguidos de uma funcionalização terminal, e do emprego destes copolímeros em compostos elastoméricos vulcanizados e suas propriedades.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a um processo para produção de copolímero de estireno e 1,3-butadieno contendo em sua cadeia principal segmento aleatório, seguido de bloco com estrutura diferenciada da cadeia principal, homopolimérico ou copolimérico, funcionalizado e produto compreendendo copolímero de 1,3-butadieno e estireno contendo em sua cadeia principal segmento aleatório, seguido de bloco com estrutura diferenciada da cadeia principal, homopolimérico ou copolimérico, funcionalizado.

Mais particularmente a presente invenção proporciona novos materiais poliméricos de 1,3-butadieno e estireno os quais possibilitam a fabricação de pneus e bandas de rodagem com características e desempenho altamente desejados.

O controle sobre a arquitetura polimérica permite a obtenção de elastômeros com um melhor balanço de

propriedades mecânicas e mais bem adaptados à sua utilização final.

Embora seja conhecido que polidienos e/ou copolímeros resultantes da copolimerização entre dienos conjugados e um monômero com estrutura vinil aromática podem ser funcionalizados nas suas extremidades, em condições apropriadas, trazendo benefícios no seu emprego em compostos elastoméricos vulcanizados, não é conhecido no estado da arte o efeito de uma mudança estrutural nas cadeias poliméricas destes polímeros, a qual inclui um pequeno bloco homopolimérico ou copolimérico, localizado em uma ou em ambas as extremidades das cadeias poliméricas, seguido por grupos funcionais terminais, nas propriedades dos compostos elastoméricos vulcanizados.

Também não é conhecido o efeito destes blocos, formados por homopolímeros ou copolímeros, os quais possuem temperaturas de transição vítrea (T_g) diferentes das cadeias principais do elastômero, nas propriedades dos compostos elastoméricos vulcanizados.

Não é conhecido que as propriedades de resistência à derrapagem em superfícies molhadas e/ou congeladas, de compostos elastoméricos vulcanizados, podem ser melhoradas, utilizando-se, na preparação destes, um elastômero que contenha um pequeno bloco homopolimérico ou copolimérico, localizado em uma ou em ambas as extremidades das cadeias poliméricas, seguido por grupos funcionais terminais.

O Produto

Os elastômeros desta invenção são copolímeros do tipo S-SBR funcionalizados, produzidos pelo processo de polimerização aniônica em solução.

São constituídos basicamente por uma composição preferencial entre um ou mais dienos conjugados com um ou mais monômeros com estrutura vinil aromática, em proporções adequadas. Possuem macroestrutura e microestrutura controladas, com um teor adequado de unidades 1,2-vinílicas, baseado no dieno conjugado incorporado no copolímero, e grupos funcionais específicos em sua estrutura polimérica.

Estes elastômeros possuem uma distribuição predominantemente aleatória dos seus meros constituintes, ao longo das cadeias poliméricas principais. No final destas cadeias, em uma ou em ambas as extremidades, possuem um pequeno bloco, com estrutura diferenciada da cadeia principal, que pode ser homopolimérico ou copolimérico. Após os pequenos blocos no final das cadeias, estes elastômeros possuem uma funcionalização terminal, preferencialmente com grupos funcionais que interajam e/ou reajam com as cargas de reforço utilizadas nos compostos elastoméricos vulcanizados.

Além disso, suas cadeias principais são lineares ou ramificadas, com microestrutura controlada, de modo a apresentarem um teor determinado de unidades 1,2-vinílicas, baseado no dieno conjugado incorporado no copolímero.

Elastômeros com cadeias poliméricas radiais, ou ainda, uma mistura de cadeias lineares e radiais podem também ser obtidos, em condições apropriadas. Para isso é necessário o

uso de agentes de acoplamento, tais como o tetracloreto de estanho (SnCl_4) e o tetracloreto de silício (SiCl_4), e um controle rigoroso sobre o rendimento das reações de acoplamento.

5 Mais especificamente, estes elastômeros são copolímeros obtidos através da polimerização de um ou mais monômeros do tipo dieno conjugado (Ex.: 1,3-butadieno) com um ou mais monômeros com estrutura vinil aromática (Ex.: estireno), os quais apresentam uma distribuição
10 predominantemente aleatória dos seus meros constituintes na cadeia principal, de modo que as microseqüências de um mesmo mero sejam preferencialmente menores que 10 unidades, principalmente para os meros com estrutura vinil aromática, a qual possui estrutura preferencialmente linear ou
15 ramificada. Apresentam ainda microestrutura controlada, com um teor de unidades 1,2-vinílicas entre 8% e 80%, baseado no total do dieno conjugado incorporado no copolímero, podendo ainda apresentar diferentes teores das unidades 1,4-cis, e 1,4-trans, além da 3,4-vinílica, dependendo do
20 dieno conjugado empregado.

Estes elastômeros apresentam, numa ou em ambas as extremidades das suas cadeias poliméricas, um pequeno bloco com estrutura diferenciada da cadeia principal, homopolimérico (Ex.: polibutadieno ou poliestireno) ou
25 copolimérico, (Ex.: copolimerização de dois ou mais dienos conjugados, ou ainda, copolimerização de dois ou mais monômeros com estrutura vinil aromática, ou ainda, copolimerização de um ou mais dienos conjugados com um ou mais monômeros com estrutura vinil aromática, incluindo as

diferentes microestruturas possíveis para o(s) dieno(s) empregado, desde que a estrutura final deste bloco, seja diferente da cadeia principal, seguido de uma funcionalização terminal com grupos funcionais específicos, que interajam e/ou reajam com as cargas de reforço dos compostos vulcanizados.

Os pequenos blocos poliméricos com estrutura diferenciada, localizados no final das cadeias poliméricas, podem possuir diferentes comprimentos, preferencialmente entre 5 a 250 meros e mais preferencialmente ainda entre 20 a 180 meros, podendo ainda apresentar as unidades 1,4-cis, 1,4-trans, 1,2-vinílica, e ainda, 3,4-vinílica, em sua estrutura, dependendo do dieno conjugado empregado.

Os grupos funcionais terminais das cadeias poliméricas destes elastômeros, são preferencialmente do tipo -OH, -COOH, -COX, onde X é um halogênio, -SH, -CSSH, -NCO, amina, epoxi, silil, silanol ou siloxano, além de grupos polisiloxanos e de siloxanos ou polisiloxanos contendo grupos amina.

Alguns destes grupos podem ser melhor representados pelas estruturas que seguem:

Grupos amina: $-N(R_1)_2$, $-NR_1R_2$, $-NHR_1$, $-NH_2$, onde R_1 e R_2 são iguais ou diferentes, podendo ser grupos alquil, linear ou ramificado, cicloalquil, aril, alquilaril, aralquil ou vinil, em cada caso possuindo de 1 a 20 átomos de carbono;

Grupos silil, silanol e siloxano: $-SiH_2(OH)$, $-Si(R_1)_2(OH)$, $-SiH(OH)_2$, $-SiR_1(OH)_2$, $-Si(OH)_3$, $-Si(OR_1)_3$, $(SiR_1R_2O)_x-R_3$, $-Si(R_3)_{3-m}(X)_m$, onde X é um halogênio, x é o número de unidades repetitivas entre 1 a 500, m é o número

de grupos ligantes, podendo variar de 0 a 3, R_1 e R_2 são idênticos ou diferentes, podendo ser grupos alkoxi ou alquil, lineares ou ramificados, cicloalquil, aril, alquilaril, aralquil ou vinil, em cada caso possuindo de 1 a 20 átomos de carbono, e R_3 é H ou alquil, ramificado ou linear, em cada caso possuindo de 1 a 20 átomos de carbono, ou um grupo arila mononuclear;

Grupos siloxano que contenham grupos amina, representados pela fórmula $-A^1-Si(A^2-N((H)_k(R_1)_{2-k}))_y(OR_1)_z(R_3)_{3-(y+z)}$, onde: k pode variar de 0 a 2, y pode variar de 1 a 3, e z pode variar de 0 a 2, $0 \leq y+z \leq 3$, sendo que, R_1 e R_2 são idênticos ou diferentes, podendo ser grupos alquil, lineares ou ramificados, cicloalquil, aril, alquilaril, aralquil ou vinil, em cada caso possuindo de 1 a 20 átomos de carbono, grupos aril mononucleares, R_3 é H ou alquil, ramificado ou linear, em cada caso possuindo de 1 a 20 átomos de carbono, ou um grupo arila mononuclear, e A^1 e A^2 são cadeias de até 12 átomos de carbono, ramificadas ou lineares, preferencialmente alquil, alil ou vinil.

Para os elastômeros desta invenção, são utilizados preferencialmente siloxanos, como grupos funcionais terminais das suas cadeias poliméricas, na forma de estruturas que podem ser representadas pela fórmula geral $-[Si(R_1R_2)-O]_n-Si(R_1R_2)-OH$, onde R_1 e R_2 são idênticos ou diferentes, podendo ser grupos alkoxi ou alquil, lineares ou ramificados, cicloalquil, aril, alquilaril, aralquil ou vinil, em cada caso possuindo de 1 a 20 átomos de carbono, e n representa o número de unidades do grupo funcional

siloxano antes de um grupo terminal silanol, podendo variar de 1 a 500.

Sequências ou blocos de polisiloxano, podem também ser incorporadas e distribuídas ao longo das cadeias poliméricas, porém, são preferencialmente terminais.

Também pequenos segmentos ou microseqüências de um dos monômeros do copolímero, localizados ao longo das cadeias poliméricas, podem também fazer parte da estrutura destes elastômeros.

10 Mais especificamente, os elastômeros desta invenção apresentam uma composição percentual em peso na sua cadeia principal, que pode variar na faixa de 5% a 50%, para o monômero vinil aromático (Ex.: estireno), e na faixa de 50% a 95% para o dieno conjugado (Ex.: 1,3-butadieno).

15 Preferencialmente, estes elastômeros apresentam uma composição na faixa de 15% a 40%, para o percentual em peso do monômero com estrutura vinil aromática, e na faixa de 60% a 85% para o percentual em peso do dieno conjugado incorporado ao copolímero.

20 Possuem microestrutura controlada, com um teor de unidades 1,2-vinílicas na faixa de 8% a 80%, na sua cadeia principal, baseado no dieno conjugado incorporado ao copolímero. Mais preferencialmente, o teor de unidades 1,2-vinílicas situa-se na faixa de 10% a 70%, podendo a sua
25 microestrutura apresentar ainda diferentes teores das unidades 1,4-cis, e 1,4-trans, além da 3,4-vinílica, dependendo do dieno conjugado empregado na copolimerização.

Estes elastômeros apresentam, no final de suas cadeias poliméricas, numa ou em ambas as extremidades, um pequeno

bloco com estrutura diferenciada da cadeia principal, homopolimérico (Ex.: polibutadieno ou poliestireno) ou copolimérico, (Ex.: copolimerização de dois ou mais dienos conjugados, ou ainda, copolimerização de dois ou mais monômeros com estrutura vinil aromática, ou ainda, copolimerização de um ou mais dienos conjugados com um ou mais monômeros com estrutura vinil aromática, incluindo as diferentes microestruturas possíveis para o(s) dieno(s) empregado, desde que a estrutura final deste bloco, seja diferente da cadeia principal. Preferencialmente, estes pequenos blocos no final das cadeias poliméricas são constituídos de polibutadieno ou poliestireno, seguidos de uma funcionalização terminal com grupos funcionais siloxano e silanol.

Para a obtenção da funcionalização, nas extremidades das cadeias poliméricas, é utilizado preferencialmente o hexametilciclotrisiloxano (D_3), o qual permite a incorporação de seqüências contínuas do grupo funcional siloxano $--[--Si(CH_3)_2-O]--$, com diferentes comprimentos, e um grupo terminal silanol $--Si(CH_3)_2-OH$.

Estes elastômeros possuem uma Viscosidade Mooney (M_{11+4} @ $100^\circ C$) na faixa de 30 a 90, e um peso molecular médio na faixa de $M_w=80.000$ a 700.000 , com uma polidispersão na faixa de 1,05 a 4,0, quando analisados por Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC), baseada em padrões de poliestireno.

Estes elastômeros apresentam temperaturas de transição vítrea, T_g , na faixa de $-92^\circ C$ a $1^\circ C$, mais especificamente na faixa de $-50^\circ C$ a

0°C, dependendo do teor do monômero vinil aromático do copolímero e da microestrutura do dieno conjugado incorporado no copolímero.

Apresentam, numa ou em ambas as extremidades das suas cadeias poliméricas, um pequeno bloco com estrutura polimérica diferenciada da cadeia principal. Este bloco pode ser homopolimérico (Ex.: polibutadieno ou poliestireno) ou copolimérico, (Ex.: copolimerização de dois ou mais dienos conjugados, ou ainda, copolimerização de dois ou mais monômeros com estrutura vinil aromática, ou ainda, copolimerização de um ou mais dienos conjugados com um ou mais monômeros de estrutura vinil aromática, incluindo as diferentes microestruturas possíveis para o(s) dieno(s) empregado, desde que a estrutura final deste bloco, seja diferente da cadeia principal.

Estes pequenos blocos contém de 5 a 250 meros incorporados por cadeia. É preferível que estes blocos contenham de 10 a 200 meros incorporados, e mais preferivelmente ainda que os mesmos contenham de 20 a 180 meros incorporados por cadeia.

Os elastômeros da presente invenção possuem ainda uma funcionalização terminal, a qual está baseada na incorporação preferencial de uma seqüência de grupos siloxano $[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-]$, que variam na faixa de 1 a 500 unidades por cadeia polimérica, seguido da terminação silanol $(-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH})$.

Uma representação esquemática das estruturas destes elastômeros é apresentada abaixo.



onde, **A** representa as cadeias principais de um polímero, formado pela copolimerização entre um ou mais dienos conjugados com um ou mais monômeros com estrutura vinil aromática (Ex.: S-SBR), as quais possuem distribuição preferencialmente aleatória dos seus meros constituintes, estrutura linear ou ramificada, e um teor controlado de unidades 1,2-vinílicas, baseado no dieno conjugado incorporado;

B representa um bloco com estrutura diferenciada da cadeia principal, homopolimérico (Ex.: polibutadieno ou poliestireno) ou copolimérico, (Ex.: copolimerização de dois ou mais dienos conjugados, ou ainda, copolimerização de dois ou mais monômeros com estrutura vinil aromática, ou ainda, copolimerização de um ou mais dienos conjugados com um ou mais monômeros com estrutura vinil aromática, incluindo as diferentes microestruturas possíveis para o(s) dieno(s) empregado, desde que a estrutura final deste bloco, seja diferente da cadeia principal;

F é um grupo funcional terminal de cadeias poliméricas preferencialmente do tipo -OH, -COOH, -COX, onde X é um halogênio, -SH, -CSSH, -NCO, amina, epoxi, silil, silanol ou siloxano, além de grupos polissiloxanos e de siloxanos ou polissiloxanos contendo grupos amina, sendo preferivelmente:

▪ Grupos amina: $-N(R_1)_2$, $-NR_1R_2$, $-NHR_1$, $-NH_2$, onde R_1 e R_2 são iguais ou diferentes, podendo ser grupos alquil, linear ou ramificado, cicloalquil, aril, alquilaril, aralquil ou vinil, em cada caso possuindo de 1 a 20 átomos de carbono;

▪ Grupos silil, silanol e siloxano: $-\text{SiH}_2(\text{OH})$, $-\text{Si}(\text{R}_1)_2(\text{OH})$, $-\text{SiH}(\text{OH})_2$, $-\text{SiR}_1(\text{OH})_2$, $-\text{Si}(\text{OH})_3$, $-\text{Si}(\text{OR}_1)_3$, $-(\text{SiR}_1\text{R}_2\text{O})_x-\text{R}_3$, $-\text{Si}(\text{R}_3)_{3-m}(\text{X})_m$, onde X é um halogênio, x é o número de unidades repetitivas entre 1 a 500, m é o número de grupos ligantes, podendo variar de 0 a 3, R_1 e R_2 são idênticos ou diferentes, podendo ser grupos alcoxí ou alquil, lineares ou ramificados, cicloalquil, aril, alquilaril, aralquil ou vinil, em cada caso possuindo de 1 a 20 átomos de carbono, e R_3 é H ou alquil, ramificado ou linear, em cada caso possuindo de 1 a 20 átomos de carbono, ou um grupo arila mononuclear;

▪ Grupos siloxano que contenham grupos amina, representados pela fórmula $-\text{A}^1-\text{Si}(\text{A}^2-\text{N}((\text{H})_k(\text{R}_1)_{2-k}))_y(\text{OR}_1)_z(\text{R}_3)_{3-(y+z)}$, onde: k pode variar de 0 a 2, y pode variar de 1 a 3, e z pode variar de 0 a 2, $0 \leq y+z \leq 3$, sendo que, R_1 e R_2 são idênticos ou diferentes, podendo ser grupos alquil, lineares ou ramificados, cicloalquil, aril, alquilaril, aralquil ou vinil, em cada caso possuindo de 1 a 20 átomos de carbono, grupos aril mononucleares, R_3 é H ou alquil, ramificado ou linear, em cada caso possuindo de 1 a 20 átomos de carbono, ou um grupo arila mononuclear, e A^1 e A^2 são cadeias de até 12 átomos de carbono, ramificadas ou lineares, preferencialmente alquil, alil ou vinil.

Exemplos destes elastômeros, com suas características principais, são apresentados na Tabela 1 (grupo 1 de elastômeros) e na Tabela 2 (grupo 2 de elastômeros), a seguir, incluindo as faixas aplicáveis para cada propriedade:

Tabela 1 - Grupo 1 de elastômeros

	S-SBR B1	S-SBR B2	Faixa Aplicável
Razão Estireno/Butadieno da cadeia principal em peso, %	19,0/81,0	19,6/80,4	5/95 a 50/50
Teor de Unidades 1,2-Vinílicas, % (a)	64,1	63,7	8 a 80
Viscosidade Mooney (Ml 1+4 @ 100°C)	60,9	58,3	30 a 90
Peso Molecular e Polidispersão (SEC, padrões PS)	Mw=412.000 Pd=1,2	Mw=432.000 Pd=1,3	80.000 a 700.000 Pd 1.05-4,0
Temperatura de Transição Vítrea, Tg, DSC, °C	- 25,4	- 25,5	-92 a 1
Estrutura da cadeia principal do elastômero RMN ¹ H	Copolímero estatístico 1,3-butadieno-estireno; cadeias lineares	Copolímero estatístico 1,3-butadieno-estireno; cadeias lineares	Microseqüências de um mesmo mero menores que 10

			unidades
Bloco com meros de butadieno no final da cadeia principal	Bloco com média de 50 meros de butadieno por cadeia, seguido da funcionalização	Bloco com média de 150 meros de butadieno por cadeia, seguido da funcionalização	5 a 250
Funcionalização -[-Si(CH ₃) ₂ -O-] _n - --Si(CH ₃) ₂ -OH	Terminal c/ média de 8,0 grupos por cadeia incluindo grupo silanol	Terminal c/ média de 5,0 grupos por cadeia incluindo grupo silanol	1 a 500

DSC = Calorimetria por Varredura Diferencial.

SEC = Cromatografia de Exclusão por Tamanho

PS = poliestireno

(a) = baseado no teor do dieno incorporado no copolímero

5 Tabela 2 - Grupo 2 de elastômeros

	S-SBR C1	S-SBR C2	Faixa Aplicável
Razão Estireno/Butadieno da cadeia principal em peso, %	21,4/78,6	23,3/76,7	5/95 a 50/50
Teor de Unidades 1,2-Vinílicas, % (a)	62,8	61,0	8 a 80

Viscosidade Mooney (Ml 1+4 @ 100°C)	56,4	54,9	30 a 90
Peso Molecular e Polidispersão (SEC, padrões PS)	Mw=352.000 Pd=1,34	Mw=358.000 Pd=1,4	80.000 a 700.000 Pd 1.05-4,0
Temperatura de Transição Vítrea, Tg, DSC, °C	- 24,7	- 19,3	-92 a 1
Estrutura da cadeia principal do elastômero RMN ¹ H	Copolímero estatístico 1,3-butadieno-estireno; cadeias lineares	Copolímero estatístico 1,3-butadieno-estireno; cadeias lineares	Microseqüências de um mesmo mero menores que 10 unidades
Bloco com meros de estireno final da cadeia principal	Bloco com média de 54 meros de estireno por cadeia seguido da funcionalização	Bloco com média de 130 meros de estireno por cadeia seguido da funcionalização	5 a 250
Funcionalização -[--Si(CH ₃) ₂ -O-] _n -	Terminal c/ média de 3,0 grupos por cadeia incluindo grupo silanol	Terminal c/ média de 3,0 grupos por cadeia incluindo grupo silanol	1 a 500

--Si(CH ₃) ₂ -OH			
---	--	--	--

DSC = Calorimetria por Varredura Diferencial.

SEC = Cromatografia de Exclusão por Tamanho

PS = poliestireno

(a) = baseado no teor do dieno incorporado no copolímero

5 O Processo de Produção

Para a produção destes elastômeros, é necessário o emprego de um processo de polimerização que possibilite um controle refinado sobre a estrutura polimérica do produto final.

10 A polimerização aniônica e a sua característica de "polimerização viva" permite a obtenção de polímeros com arquitetura controlada. Devido a sua grande versatilidade, estruturas poliméricas variadas podem ser obtidas, possibilitando um grande controle sobre a microestrutura e

15 a macroestrutura do polímero, incluindo a incorporação de grupos funcionais nas suas cadeias poliméricas.

O uso deste processo requer um rigoroso tratamento prévio dos insumos empregados, para a remoção de impurezas que atuem como terminadores e/ou possam prejudicar o controle

20 da polimerização.

Os elastômeros citados nesta invenção são obtidos através deste processo de polimerização, com o emprego de diferentes condições reacionais e de aditivos que visam incorporar determinadas características ao produto final.

25 O processo de polimerização destes elastômeros pode ser conduzido de maneira contínua ou em batelada. Entretanto, o processo em batelada é normalmente o

preferido, por apresentar um melhor controle sobre as variáveis que afetam a arquitetura molecular do polímero.

As reações de polimerização propriamente dita são realizadas empregando-se solventes preferencialmente apolares, como o ciclohexano ou o n-hexano, porém demais solventes da classe dos alifáticos podem também ser utilizados. Solventes da classe dos aromáticos, como o tolueno, também podem ser empregados. No entanto, seu uso é evitado por afetarem negativamente a cinética das reações, por serem de mais difícil remoção e por restrições ambientais.

O iniciador normalmente empregado nestas polimerizações é o n-butil-lítio, no entanto, de um modo geral, compostos do grupo dos alquil-lítios, podem também ser empregados. Exemplos dos grupos alquil, nestes iniciadores, são: metil, etil, n-propil, isopropil, n-butil, sec-butil, t-butil, n-amil, sec-amil, n-hexil, sec-hexil, n-heptil, n-octil, n-nonil, n-dodecil, e octadecil.

Mais especificamente podemos citar os iniciadores: n-butil-lítio, sec-butil-lítio, n-propil-lítio, isobutil-lítio, t-butil-lítio e amil-lítio.

Iniciadores alquil-dilítio ou mesmo, alquil-multi-lítio, como descritos nas patentes WO 02/02063 e GB 2368069 podem também ser utilizados na obtenção destes elastômeros.

Os monômeros 1,3-butadieno e estireno são os mais utilizados na produção destes elastômeros, entretanto, outros dienos conjugados e outros monômeros vinil-aromáticos podem ser empregados.

Entre os dienos conjugados, além do 1,3-butadieno, podemos citar: 2-alquil-1,3-butadieno, 2,3 dialquil-1,3-butadieno, 2-alquil-3-alquil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 2,4-hexadieno, etc Além do estireno, outros monômeros vinil-aromáticos podem, ser também empregados, como o alfa-metil-estireno, orto, meta e para divinilbenzeno, orto, meta e para-metilestireno, para-t-butil-estireno, vinil-tolueno, metoxiestireno, vinilmesitileno, etc.

Para o controle do teor de unidades 1,2-vinílicas do dieno incorporado ao copolímero, são utilizadas substâncias polares que atuam como bases de Lewis, como a N,N,N',N'-tetrametiletilenodiamina (TMEDA), o tetrahydrofurano (THF) ou ditetrahydrofurilpropano (DTHFP). Podem também ser utilizadas uma ampla gama de éteres e aminas, entre os quais podem ser citados: éter dimetílico, éter dietílico, éter di-n-propílico, éter diisopropílico, éter di-n-butílico, dioxano, etileno glicol dimetil éter, etileno glicol dietil éter, dietileno glicol dimetil éter, dietileno glicol dietil éter, trietileno glicol dimetil éter, trimetil amina, trietil amina, N-metil morfolina, N-etil morfolina, N-fenil morfolina, etc.

A funcionalização terminal destes elastômeros é introduzida com o objetivo de melhorar a interação de suas cadeias poliméricas com as cargas de reforço nos compostos vulcanizados. Ela é usualmente introduzida utilizando-se um terminador funcionalizado, ou ainda, através da reação entre os terminais ativos das cadeias poliméricas e compostos que apresentam grupos funcionais desejados.

Uma grande variedade de funcionalizações são, em princípio, possíveis de serem incorporadas a esses elastômeros. É preferível que estas funcionalizações sejam incorporadas pelo menos em uma das extremidades das cadeias poliméricas ou em ambas.

Por exemplo, um grupo funcional pode ser introduzido via a utilização de um iniciador funcionalizado, e o outro, através da utilização de um terminador também funcionalizado, no final das cadeias poliméricas. Os grupos podem ser idênticos ou diferentes.

É preferível que os grupos funcionais estejam ligados diretamente ao pequeno bloco polimérico com estrutura diferenciada, ao invés de estarem ligados a parte da cadeia polimérica que possui distribuição aleatória dos meros (cadeia principal), uma vez que nesta posição, é favorecida a interação e/ou reação destes com as cargas de reforço. É preferível também que o pequeno bloco polimérico com estrutura diferenciada fique nas proximidades desta região de interação entre cargas de reforço e grupos funcionais, ou seja, preferencialmente no final das cadeias poliméricas.

É de conhecimento que uma grande variedade de compostos podem ser utilizados para a funcionalização de polímeros, como o óxido de etileno, a benzofenona, o dióxido de carbono, o dialquilaminobenzaldeído, dissulfeto de carbono, alcóxissilanos, alquilfenóxissilanos, fenóxissilanos, etc.

As patentes EP 396780 e EP 849333 citam exemplos de compostos e processos que podem ser empregados com este

objetivo. Tais patentes são incorporadas presentemente como referência.

Os grupos funcionais terminais das cadeias poliméricas destes elastômeros, são preferencialmente do tipo -OH, -
 5 COOH, -COX, onde X é um halogênio, -SH, -CSSH, -NCO, amina, epoxi, silil, silanol ou siloxano, além de grupos polisiloxanos e de siloxanos ou polisiloxanos contendo grupos amina.

Alguns destes grupos podem ser melhor representados
 10 pelas estruturas que seguem:

- Grupos amina: $-N(R_1)_2$, $-NR_1R_2$, $-NHR_1$, $-NH_2$, onde R_1 e R_2 são iguais ou diferentes, podendo ser grupos alquil, linear ou ramificado, cicloalquil, aril, alquilaril, aralquil ou vinil, em cada caso possuindo de 1 a 20
 15 átomos de carbono;
- Grupos silil, silanol e siloxano: $-SiH_2(OH)$, $-Si(R_1)_2(OH)$, $-SiH(OH)_2$, $-SiR_1(OH)_2$, $-Si(OH)_3$, $-Si(OR_1)_3$, $-(SiR_1R_2O)_x-R_3$, $-Si(R_3)_{3-m}(X)_m$, onde X é um halogênio, x é o número de unidades repetitivas entre
 20 1 a 500, m é o número de grupos substituintes, podendo variar de 0 a 3, R_1 e R_2 são idênticos ou diferentes, podendo ser grupos alkoxi ou alquil, lineares ou ramificados, cicloalquil, aril, alquilaril, aralquil ou vinil, em cada caso possuindo de 1 a 20 átomos de carbono, e R_3 é H ou alquil, ramificado ou linear, em
 25 cada caso possuindo de 1 a 20 átomos de carbono, ou um grupo arila mononuclear; e
- Grupos siloxano que contenham grupos amina, representados pela fórmula $-A^1-Si(A^2-N((H)_k(R_1)_2-$

$k))_y (OR_1)_z (R_3)_{3-(y+z)}$, onde: k pode variar de 0 a 2, y pode variar de 1 a 3, e z pode variar de 0 a 2, $0 \leq y+z \leq 3$, sendo que, R_1 e R_2 são idênticos ou diferentes, podendo ser grupos alquil, lineares ou ramificados, cicloalquil, aril, alquilaril, aralquil ou vinil, em cada caso possuindo de 1 a 20 átomos de carbono, grupos aril mononucleares, R_3 é H ou alquil, ramificado ou linear, em cada caso possuindo de 1 a 20 átomos de carbono, ou um grupo arila mononuclear, e A^1 e A^2 são cadeias de até 12 átomos de carbono, ramificadas ou lineares, preferencialmente alquil, alil ou vinil.

Para os elastômeros desta invenção, utiliza-se preferencialmente o hexametilciclotrissiloxano (D_3), o qual permite a incorporação terminal de seqüências contínuas do grupo funcional $[-Si(CH_3)_2-O-]$, com diferentes comprimentos, e um grupo terminal silanol $--Si(CH_3)_2-OH$.

Conforme mencionado anteriormente, estes elastômeros são obtidos através do processo de polimerização aniônica em solução. A utilização deste processo de polimerização requer que todos os insumos empregados estejam isentos de impurezas que possam, de alguma forma, prejudicar o resultado final da polimerização, tais como umidade, agentes de transferência de cadeia, etc.

Na presente invenção adota-se uma rota de polimerização dividida em etapas seqüenciais, a qual permite um grande controle sobre a arquitetura polimérica.

Numa primeira etapa, é efetuada, em reator apropriado, a copolimerização aleatória da cadeia principal, envolvendo

os monômeros escolhidos. Normalmente é empregado um monômero com estrutura vinil aromática (Ex.: estireno) e um dieno conjugado (Ex.: 1,3-butadieno) em proporções adequadas, podendo a relação percentual em peso entre estes monômeros variar na faixa de 5% a 50% para o monômero vinil aromático e de 50% a 95% para o dieno conjugado. Mais especificamente adota-se um teor na faixa de 15% a 40% em peso, para o monômero vinil aromático, e na faixa de 60% a 85% em peso para o dieno conjugado, nestes copolímeros.

10 A reação de copolimerização é conduzida em solvente apolar apropriado, normalmente empregando-se o ciclohexano ou o n-hexano.

A relação percentual em peso monômeros / solvente é controlada de modo que o teor de sólidos totais no final da reação situe-se na faixa de 8% a 30%. Mais especificamente é empregada a faixa de sólidos totais entre 10% a 18%, e ainda mais especificamente é desejável que o teor de sólidos destas reações figure entre 12% a 16%.

20 Para a iniciação destas reações empregam-se compostos organometálicos de lítio. Preferencialmente utiliza-se o n-butil-lítio como iniciador, devido à sua reatividade adequada frente a copolimerização 1,3-butadieno-estireno e a sua maior disponibilidade comercial.

25 A quantidade empregada deste iniciador está relacionada com a massa total de monômeros empregados na reação e com o peso molecular final desejado para o copolímero.

Utiliza-se também nesta etapa de copolimerização um aditivo polar, que atua como base de Lewis, o qual é

adicionado ao meio reacional, antes do início da reação. Sua função é aumentar o teor de unidades 1,2-vinílicas das cadeias poliméricas.

Estes copolímeros apresentam um teor de unidades 1,2-vinílicas na faixa de 8% a 80%, considerando o total do dieno incorporado ao copolímero.

É desejável, que o teor de unidades 1,2-vinílicas situe-se na faixa de 10 a 70%. Mais especificamente, um teor de unidades 1,2-vinílicas entre 55 e 65% é preferido.

10 Este aditivo não é consumido ao longo da copolimerização e sua quantidade utilizada depende de uma relação molar adequada com a quantidade do iniciador empregada, relação esta escolhida de modo a permitir um melhor controle da cinética da reação bem como da
15 microestrutura do dieno incorporado ao copolímero.

A reação de copolimerização propriamente dita é efetuada na faixa de temperaturas entre 35°C a 120°C. Mais especificamente a copolimerização é efetuada entre 40°C e 90°C. Ainda mais especificamente a copolimerização é
20 efetuada entre 50°C e 80°C, a qual é conduzida até a conversão total dos monômeros, o que ocorre normalmente num período entre 30 a 45 minutos. O controle da temperatura, durante esta etapa, é fundamental para a obtenção do teor desejado de unidades 1,2-vinílicas, o qual varia com a
25 temperatura da reação.

A pressão do reator ao longo desta etapa varia normalmente na faixa de 2 Kgf/cm² a 6 Kgf/cm².

Uma vez atingida a conversão total dos comonômeros na primeira etapa, é efetuada, numa segunda etapa, a adição de

uma quantidade determinada do(s) monômero(s) que irá compor o pequeno bloco final das cadeias poliméricas principais.

Esta adição é efetuada sobre as cadeias aniônicas ativas do copolímero, na faixa de temperatura entre 55°C a 90°C. Mais especificamente na faixa de temperatura entre 60°C a 75°C, com a pressão do reator na faixa de 2 Kgf/cm² a 6 Kgf/cm².

O meio reacional é mantido nestas condições até a conversão total do(s) monômero(s) adicionado, o que normalmente ocorre entre 10 a 20 minutos.

Uma vez atingida a conversão total do(s) monômero(s), é efetuada, numa terceira etapa, a adição do composto que irá funcionalizar o copolímero, sobre as cadeias aniônicas ainda ativas, as quais incorporam agora um pequeno bloco final com estrutura diferenciada da cadeia principal, na faixa de temperatura entre 60°C a 80°C, na mesma faixa de pressão empregada na etapa anterior.

Preferencialmente é empregado o hexametilciclotrissiloxano (D₃) como agente funcionalizante. Este composto cíclico permite, através da abertura do seu anel, a incorporação de seqüências contínuas do grupo funcional siloxano ($--[--Si(CH_3)_2-O]--$).

Uma vez concluída esta etapa, que normalmente leva de 15 a 20 minutos, é adicionado um agente terminador, mantidas as mesmas condições reacionais anteriores. Emprega-se como agente terminador de polimerização o álcool cetílico ou outros álcoois com peso molecular elevado.

Esta etapa final é normalmente concluída em 10 minutos, com a desativação de todas as cadeias aniônicas

ativas e a formação do grupo terminal silanol $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-OH}$ nas cadeias poliméricas.

O elastômero assim obtido, ainda em solução, é posteriormente estabilizado com a adição de uma quantidade
5 adequada dos antioxidantes trinonilfenilfosfito e octadecil
3,5-di-t-butil-4-hidroxi-hidrocinaamato.

EXEMPLOS

Serão proporcionados a seguir exemplos ilustrativos da presente invenção, entretanto, tais exemplos não de forma
10 alguma limitativos do escopo presentemente reivindicado.

Exemplo 1 (B2)

Preparação de elastômero do tipo S-SBR funcionalizado, cujas cadeias poliméricas principais possuem distribuição aleatória dos seus meros constituintes e microestrutura controlada, contendo um bloco final de polibutadieno, seguido de uma sequência contínua do grupo funcional siloxano ($[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O-}]$) e uma terminação silanol ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-OH}$).

Uma representação esquemática para a estrutura deste



20 elastômero é apresentada abaixo:

onde, R_1 e $R_2 = CH_3$; PBD = bloco de polibutadieno; $n = n^\circ$ unidades siloxano

Num reator com 2 litros de capacidade, equipado com um agitador mecânico tipo turbina e com uma camisa de refrigeração, foi efetuada, numa primeira etapa, a copolimerização aniônica dos monômeros 1,3-butadieno e

estireno em solução de ciclohexano, na presença do aditivo polar TMEDA, utilizando-se o n-butil-lítio como iniciador.

Para esta copolimerização o reator foi carregado com 182 g de 1,3-butadieno, 46 g de estireno, 1290 g de ciclohexano e 1,5 g de TMEDA, visando um teor de sólidos totais no final da reação de 15% em peso.

Para a iniciação foi utilizada uma quantidade de 0,085 g de n-butil-lítio, a qual foi necessária para neutralizar impurezas ainda presentes nos insumos utilizados e para iniciar a copolimerização propriamente dita. A copolimerização foi conduzida semi-adiabaticamente numa faixa de temperatura entre 60°C e 70°C, até a conversão total dos monômeros.

Numa segunda etapa, foi efetuada a adição de 5,5 g de 1,3-butadieno no reator. Este monômero reage com as cadeias aniônicas ativas do meio reacional, formando um pequeno bloco de polibutadieno no final das mesmas. Esta etapa de polimerização do 1,3-butadieno foi efetuada na faixa de temperaturas entre 60°C a 75°C, até a conversão total do monômero.

Posteriormente, numa terceira etapa, foi efetuada a adição de 1,8 g do hexametilciclotrissiloxano (D₃), o qual reage com os terminais aniônicos ativos das cadeias poliméricas, formando uma seqüência dos grupos funcionais siloxano. Esta terceira etapa foi conduzida numa faixa de temperatura entre 60°C a 70°C durante 15 a 20 minutos.

Finalmente, numa última etapa, foi adicionado 0,4 g do álcool cetílico, para a desativação de todos os terminais aniônicos ativos, formando o grupo terminal silanol nas

cadeias poliméricas. Esta etapa final dura 10 minutos e foi conduzida numa faixa de temperatura entre 60°C a 70°C.

O elastômero assim obtido, e ainda em solução, foi posteriormente estabilizado com a adição de 0,9 g do
5 antioxidante trionilfenilfosfito e 0,5 g do antioxidante octadecil 3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocinnamato.

O elastômero produzido foi recuperado através de secagem por evaporação do solvente da solução polimérica, em moinho de rolo aberto, aquecido a 100°C.

10 A viscosidade Mooney (M11+4 @ 100°C) do elastômero assim produzido foi 58. O teor total de estireno no copolímero foi de 19,6% e o teor de unidades 1,2-vinílicas, baseado no 1,3-butadieno incorporado, foi de 63,7%, ambos os resultados obtidos através da espectroscopia de RMN ¹H.

15 O peso molecular e a polidispersão do elastômero foram determinados através da Cromatografia de Exclusão por Tamanho, baseada em padrões de poliestireno, fornecendo os valores Mw=430.000 g/mol; Mn=340.000 g/mol e pd=1,2 respectivamente.

20 Com os valores dos pesos moleculares obtidos, das massas dos insumos adicionados e do número de moles de iniciador ativo determinado, foi possível determinar que, as cadeias poliméricas do elastômero obtido possuem, em média, um bloco de polibutadieno com aproximadamente 150
25 meros.

A confirmação da funcionalização do elastômero foi obtida via espectroscopia RMN ¹H, analisando-se uma amostra do elastômero submetida a um processo de purificação, no qual um ciclo de dissolução em ciclohexano seguida de

coagulação em etanol e secagem, foi repetido 3 vezes, para a remoção de qualquer resíduo do agente funcionalizante, não incorporado às cadeias poliméricas. A análise foi feita sobre a amostra dissolvida em CDCl_3 (clorofórmio deuterado), sem o uso de TMS (tetrametilsilano) como marcador.

Um espectro de RMN ^1H característico de elastômero funcionalizado com siloxano apresenta sinais ou bandas típicos do elemento hidrogênio dos grupos metila ligados ao elemento silício, na região entre 0 e 0,1 ppm.

Os resultados das análises de RMN ^1H , juntamente com os resultados da Cromatografia de Exclusão por Tamanho e o número de moles do iniciador ativo determinado, permitem a obtenção de um valor médio para o comprimento das seqüências do grupo funcional siloxano ($[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-]$), incluindo o grupo terminal silanol ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{OH}$), que foram incorporadas nas cadeias poliméricas, que para este caso corresponde a 5 unidades.

Na Tabela 3 são apresentados os resultados da caracterização deste elastômero.

Tabela 3

Elastômero	S-SBR Exemplo 01
Viscosidade Mooney (M11+4) @ 100°C	58,0
Teor total de estireno, no copolímero, % em peso	19,6

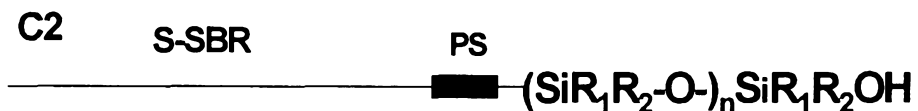
Teor de Unidades 1,2-Vinílicas, % (a)	63,7
Bloco com meros de butadieno no final da cadeia principal	Média de 150 meros por cadeia polimérica
Funcionalização -[-Si(CH ₃) ₂ -O-] _n - -Si(CH ₃) ₂ -OH	Média de 5 grupos por cadeia polimérica, incluindo o grupo terminal silanol

(a) = baseado no teor do dieno incorporado no copolímero

Exemplo 2 (C2)

Preparação de elastômero do tipo S-SBR funcionalizado, cujas cadeias poliméricas principais possuem distribuição aleatória dos seus meros constituintes e microestrutura controlada, contendo um bloco final de poliestireno, seguido de uma seqüência contínua do grupo funcional siloxano ($--[Si(CH_3)_2-O]--$) e uma terminação silanol ($-Si(CH_3)_2-OH$).

10 Uma representação esquemática para a estrutura deste elastômero é apresentada abaixo:



onde, R_1 e $R_2 = CH_3$; PS = bloco de poliestireno; $n = n^\circ$ unidades siloxano.

15 Num reator com 2 litros de capacidade, equipado com um agitador mecânico tipo turbina e com uma camisa de refrigeração, foi efetuada, numa primeira etapa, a

copolimerização aniônica dos monômeros 1,3-butadieno e estireno em solução de ciclohexano, na presença do aditivo polar TMEDA, utilizando-se o n-butil-lítio como iniciador. Para esta copolimerização o reator foi carregado com 146 g de 1,3-butadieno, 37 g de estireno, 1343 g de ciclohexano e 1,1 g de TMEDA.

Para a iniciação foi utilizada uma quantidade de 0,072 g de n-butil-lítio, a qual foi necessária para neutralizar impurezas ainda presentes nos insumos utilizados, e para iniciar a copolimerização propriamente dita. A copolimerização foi conduzida semi-adiabaticamente numa faixa de temperatura entre 50°C e 70°C, até a conversão total dos monômeros.

Numa segunda etapa, foi efetuada a adição de 9,3 g de estireno no reator. Este monômero reage com as cadeias aniônicas ativas do meio reacional, formando um pequeno bloco de poliestireno no final das mesmas. Esta etapa de polimerização do estireno foi efetuada na faixa de temperaturas entre 70°C a 80°C, até a conversão total do monômero.

Posteriormente, numa terceira etapa, foi efetuada a adição de 0,3 g do hexametilciclotrissiloxano (D₃), o qual reage com os terminais aniônicos ativos das cadeias poliméricas, formando uma sequência dos grupos funcionais siloxano. Esta terceira etapa foi conduzida numa faixa de temperatura entre 70°C a 80°C durante 15 a 20 minutos.

Finalmente, numa última etapa, foi adicionado 0,3 g do álcool cetílico, para a desativação de todos os terminais aniônicos ativos, formando o grupo terminal silanol nas

cadeias poliméricas. Esta etapa final dura 10 minutos e foi conduzida numa faixa de temperatura entre 70°C a 80°C.

O elastômero assim obtido, e ainda em solução, foi posteriormente estabilizado com a adição de 0,7 g do
5 antioxidante trionilfenilfosfite e 0,4 g do antioxidante octadecil 3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocinnamato.

O elastômero produzido foi recuperado através de secagem por evaporação do solvente da solução polimérica, em moinho de rolo aberto, aquecido a 100°C.

10 A viscosidade Mooney (M11+4 @100°C) do elastômero assim produzido foi 55. O teor total de estireno no copolímero foi de 23,3% e o teor de unidades 1,2-vinílicas, baseado no 1,3-butadieno incorporado, foi de 61,0%, ambos os resultados obtidos através da espectroscopia RMN ¹H.

15 O peso molecular e a polidispersão do elastômero são determinados através da Cromatografia de Exclusão por Tamanho, baseada em padrões de poliestireno, fornecendo os valores Mw=358.000 g/mol; Mn=260.000 g/mol e pd=1,3 respectivamente.

20 Para a obtenção dos resultados da caracterização deste elastômero, foram adotados os mesmos procedimentos e métodos analíticos utilizados no exemplo 1.

Na Tabela 4 são apresentados os resultados da caracterização deste elastômero.

25 Tabela 4

Elastômero	S-SBR Exemplo 02
Viscosidade Mooney (M11+4) @ 100°C	55

Teor total de estireno, no copolímero, % em peso	23,3
Teor de Unidades 1,2-Vinílicas, % ^(a)	61,0
Bloco com meros de estireno no final da cadeia principal	Média de 130 meros por cadeia polimérica
Funcionalização -[-Si(CH ₃) ₂ -O-] _n - --Si(CH ₃) ₂ -OH	Média de 3 grupos por cadeia polimérica, incluindo o grupo terminal silanol

^(a) = baseado no teor do dieno incorporado no copolímero

Preparação dos compostos vulcanizados e suas propriedades.

Para uma melhor avaliação das propriedades destes elastômeros é necessário testá-los em compostos vulcanizados empregados na produção de pneus.

A preparação destes compostos segue métodos convencionais de preparo, onde os diferentes componentes de uma receita são misturados em etapas distintas, em equipamento apropriado, seguidos de uma etapa final de vulcanização, onde ocorrem as ligações cruzadas que irão dar forma final aos mesmos.

Na receita de preparação destes compostos estão presentes, além dos elastômeros a serem testados, outros elastômeros como a borracha natural (NR) e o polibutadieno

(BR), e ainda, outros componentes importantes, como as cargas, entre elas a sílica, óleos, aceleradores, antiozonantes, antioxidantes, ácido esteárico, plastificantes, etc, além de um sistema de vulcanização, 5 constituído basicamente por enxofre ou compostos que liberam enxofre durante a etapa de vulcanização.

Para efeito de comparação de resultados, um composto vulcanizado, utilizando um elastômero de referência, foi preparado.

10 Nas Tabelas 6 e 9 são apresentadas as receitas utilizadas no preparo dos compostos vulcanizados contendo os elastômeros desta invenção e o composto de referência.

Os compostos vulcanizados foram preparados da seguinte forma:

15 Em um misturador tangencial de laboratório foram misturados, numa primeira etapa, todos os componentes da receita, exceto o sistema de vulcanização. Uma vez obtida uma pré-mistura foi efetuada a adição do sistema de vulcanização à mesma. A mistura final, com todos os 20 componentes da receita já adicionados, foi então processada numa extrusora e convertida na pré-forma de uma banda de rodagem, a qual é empregada durante a produção de pneus.

Foram preparados corpos-de-prova, após a vulcanização em elevadas pressões e temperaturas, e testados 25 posteriormente para a determinação das propriedades típicas destes compostos vulcanizados, cujos resultados são utilizados como indicadores do desempenho final desses materiais.

Os seguintes métodos de teste foram empregados para a avaliação das propriedades dos compostos:

- Dureza Shore A na temperatura ambiente e à 70°C norma DIN 53 505;
- 5 • Resiliência à temperatura ambiente e à 70°C, norma DIN 53 512;
- Tensão de ruptura, na temperatura ambiente, norma DIN 53 504;
- Alongamento na ruptura à temperatura ambiente, norma 10 DIN 53 504;
- Módulo a 100% e a 300% do alongamento à temperatura ambiente, norma DIN 53 504;
- Tan delta a 0°C, medida usando uma deformação dinâmica com amplitude de 0,2%, com 10% de pré-deformação, na 15 frequência de 10 Hz;
- Módulo de armazenamento médio E' na faixa de temperatura de -25°C a -5°C, norma DIN 53 513, usando uma deformação com amplitude de 0,2%, com 10% de pré-deformação, na frequência de 10 Hz;

20 Exemplo 3.

Compostos elastoméricos vulcanizados preparados com os elastômeros do grupo 1.

Os elastômeros do grupo 1 são do tipo S-SBR, cujas cadeias poliméricas principais possuem distribuição 25 aleatória dos seus meros constituintes e microestrutura controlada, contendo um bloco final de polibutadieno, seguido de uma seqüência contínua do grupo funcional siloxano ($--[Si(CH_3)_2-O]--$) e uma terminação silanol ($--Si(CH_3)_2-OH$).

Na Tabela 5 são apresentadas as características principais destes elastômeros.

Tabela 5

Elastômero	S-SBR composição	Bloco de polibutadieno	Funcionalização terminal
A ₂ (referência)	21,0% estireno; 63,0% 1,2- vinílica ^(a)	não possui	grupos siloxano e silanol terminal
B ₁	19,0% estireno; 64,1% 1,2- vinílica ^(a)	Bloco com média de 50 meros de butadieno por cadeia	siloxano c/ média de 8,0 grupos por cadeia incluindo grupo silanol terminal
B ₂	19,6% estireno; 63,7% 1,2- vinílica ^(a)	Bloco com média de 150 meros de butadieno por cadeia	siloxano c/ média de 5,0 grupos por cadeia incluindo grupo silanol terminal

^(a) = baseado no teor do dieno incorporado no copolímero

5 onde, A₂ é o elastômero utilizado como referência nos testes comparativos, o qual possui uma composição semelhante aos elastômeros B₁ e B₂, porém não possui bloco de polibutadieno no final das cadeias poliméricas, sendo

funcionalizado com grupos siloxano e silanol terminal, como descrito na patente EP 110998.

Os elastômeros B₁ e B₂ foram preparados como descrito no exemplo 1, ajustando-se as quantidades dos insumos empregados, conforme o caso.

A receita utilizada para o preparo dos compostos vulcanizados, utilizando-se os elastômeros A₂, B₁ e B₂ é apresentada na Tabela 6.

As quantidades relativas dos componentes da receita estão expressas em partes por cem de borracha, ou pcb.

Tabela 6

Componentes da receita, pcb	Compostos Vulcanizados					
	A ₂	B ₁	B ₂	A ₂ -BR	B ₁ -BR	B ₂ -BR
A ₂ (referência)	100	-	-	50	-	-
B ₂	-	-	100	-	-	50
B ₁	-	100	-	-	50	-
BR	-	-	-	50	50	50
Sílica	95	95	95	95	95	95
Óleo	35	35	35	45	45	45
6PPD	2	2	2	2	2	2
TMQ	2	2	2	2	2	2
Antiozonante (cera)	2	2	2	2	2	2
ZnO	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Ácido	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5

Esteárico						
Silano	8,075	8,075	8,075	6,650	6,650	6,650
DPG	2	2	2	2	2	2
CBS	2	2	2	1,6	1,6	1,6
Enxofre	2	2	2	2	2	2

Onde:

BR = borracha de polibutadieno;

6PPD = N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilenodiamina;

TMQ = 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina;

5 DPG = N,N-difenilguanidina;

CBS = benzotiazol-2-ciclohexilsulfenamida;

Óleo = tipo TDAE (Extrato Aromático Tratado e Destilado);

Sílica = VN3, Degussa AG, Alemanha, área superficial: 175 m²/g, CTAB 160 m²/g;

10 Silano (reagente de funcionalização) = SILQUEST A 1589, General Electric, EUA.

Na Tabela 7 são apresentados os resultados obtidos, nos testes referidos acima, para os diferentes compostos preparados.

15 Tabela 7

	Compostos Vulcanizados					
Propriedade Medida	A ₂	B ₁	B ₂	A ₂ -BR	B ₁ -BR	B ₂ -BR
Dureza Shore A na temperatura ambiente	68,3	69,8	70,7	62,8	63,6	63,1

Dureza Shore A 70°C	65,0	66,6	67,6	59,0	59,9	59,3
Resiliência , % na temperatura ambiente	15,0	14,9	14,5	32,2	32,4	32,7
Resiliência , % à 70 °C	50,4	48,9	48,9	46,9	44,9	45,5
Tensão na Ruptura, Mpa na temperatura ambiente	14,8	14,7	13,1	14,8	14,1	14,3
Alongamento na ruptura, % na temperatura ambiente	325	340	309	578	577	576
Módulo, Mpa à 100% de deformação	3,18	3,26	3,26	1,68	1,79	1,78
Módulo, Mpa à 300% de deformação	14,97	13,96	14,46	6,30	6,22	6,29

E', Mpa na faixa temperatura s (-25°C a - 5°C)	630	451	449	35	32	33
---	-----	-----	-----	----	----	----

A medida do módulo de armazenamento E', na faixa de temperaturas entre -25°C a -5°C, pode ser considerado como um indicador de desempenho para a propriedade da resistência à derrapagem em superfícies congeladas. Uma redução nos valores do módulo E' indica uma melhora nesta propriedade.

Na Tabela 7 pode ser observado que, tanto os compostos vulcanizados B₁ e B₂, comparados com o composto referência A₂, como os compostos vulcanizados B₁-BR e B₂-BR, comparados com o composto referência A₂-BR, apresentaram menores valores para o módulo de armazenamento E', indicando uma melhora significativa na resistência à derrapagem em superfícies congeladas.

A resiliência à temperatura ambiente pode ser usada como um indicador para a propriedade da resistência à derrapagem em superfícies molhadas, onde valores menores indicam uma melhora nesta propriedade.

A comparação dos resultados obtidos para esta propriedade, entre os referidos compostos e suas respectivas referências, permite observar que a mesma manteve-se praticamente inalterada, indicando que o

desempenho destes compostos, em relação à resistência à derrapagem em superfícies molhadas, foi mantido.

Os elastômeros desta invenção, os quais possuem cadeias poliméricas principais com distribuição aleatória dos seus meros constituintes e microestrutura controlada, contendo um bloco final de polibutadieno, seguido de uma sequência contínua do grupo funcional siloxano ($--[-Si(CH_3)_2-O]-$) e uma terminação silanol ($--Si(CH_3)_2-OH$), possibilitam a obtenção de compostos vulcanizados elastoméricos que possuem a vantagem de apresentar uma significativa melhora na propriedade da resistência á derrapagem em superfícies congeladas, sem prejudicar a propriedade da resistência á derrapagem em superfícies molhadas, sendo ambas propriedades desejadas em pneus de alto desempenho.

Exemplo 4.

Compostos elastoméricos vulcanizados preparados com os elastômeros do grupo 2.

Os elastômeros do grupo 2 são do tipo S-SBR, cujas cadeias poliméricas principais possuem distribuição aleatória dos seus meros constituintes e microestrutura controlada, contendo um bloco final de poliestireno, seguido de uma sequência contínua do grupo funcional siloxano ($--[-Si(CH_3)_2-O]-$) e uma terminação silanol ($--Si(CH_3)_2-OH$).

Na Tabela 8 são apresentadas as características destes elastômeros.

Tabela 8

Elastômero	SSBR	Bloco	de	Funcionaliza
------------	------	-------	----	--------------

	composição	poliestireno	ção terminal
A ₁ (referência)	21% estireno; 63% 1,2- vinílica ^(a)	não possui	grupos amina terminal
C ₁	21,4% estireno; 62,8% 1,2- vinílica ^(a)	Bloco com média de 54 meros de estireno por cadeia	siloxano c/ média de 3,0 grupos por cadeia incluindo grupo silanol terminal
C ₂	23,3% estireno; 61,0% 1,2- vinílica ^(a)	Bloco com média de 130 meros de estireno por cadeia	siloxano c/ média de 3,0 grupos por cadeia incluindo grupo silanol terminal

^(a) = baseado no teor do dieno incorporado no copolímero onde, A₁ é o elastômero utilizado como referência nos testes comparativos, o qual possui uma composição semelhante aos elastômeros C₁ e C₂, porém não possui bloco de poliestireno no final das cadeias poliméricas, sendo

5 funcionalizado terminalmente com grupos amina.

Os elastômeros C_1 e C_2 foram preparados como descrito no exemplo 2, ajustando-se as quantidades dos insumos empregados, conforme o caso.

A receita utilizada para o preparo dos compostos vulcanizados, utilizando-se os elastômeros A_1 , C_1 e C_2 é apresentada na Tabela 9.

As quantidades relativas dos componentes da receita estão expressas em partes por cem de borracha, ou pcb.

Tabela 9

Componentes da receita, pcb	Compostos Vulcanizados						
	A_1	C_1	C_2	C_1 -NR	C_2 -NR	C_1 -BR	C_2 -BR
NR	-	-	-	50	50	-	-
BR	-	-	-	-	-	50	50
A_1 (ref.)	100	-	-	-	-	-	-
C_1	-	100	-	50	-	50	-
C_2	-	-	100	-	50	-	50
Sílica	95	95	95	95	95	95	95
Óleo	35	35	35	35	35	35	35
6PPD	2	2	2	2	2	2	2
TMQ	2	2	2	2	2	2	2
Antiozonante (Cera)	2	2	2	2	2	2	2
ZnO	2	2	2	3	3	3	3
Ácido Esteárico	2	2	2	3	3	3	3
Silano	8	8	8	8	8	8	8

DPG	2	2	2	2	2	2	2
CBS	2	2	2	2	2	2	2
Enxofre	2	2	2	2	2	2	2

Onde:

NR = borracha natural;

BR = borracha de polibutadieno;

6PPD = N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilenodiamina;

5 TMQ = 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina;

DPG = N,N-difenilguanidina;

CBS = benzotiazol-2-ciclohexilsulfenamida;

Óleo = tipo TDAE (Extrato Aromático Tratado e Destilado);

Silano = reagente funcionalizante SILQUEST A-1589, General

10 Electric, EUA

Sílica = VN3, Degussa AG, Alemanha, área superficial: 175 m²/g, CTAB 160 m²/g

Na Tabela 10 são apresentados os resultados obtidos, nos testes referidos acima, para os diferentes compostos preparados.

Tabela 10

	Compostos Vulcanizados						
Componentes da receita, pcb	A ₁	C ₁	C ₂	C ₁ -NR	C ₂ -NR	C ₁ -BR	C ₂ -BR
Dureza Shore A na temperatura ambiente	75,3	73,5	76,5	72,8	72,5	72,1	71,8
Dureza							

Shore A 70°C	70,4	70,5	70,0	69,2	67,9	69,3	68,1
Resiliência , % na temperatura ambiente	15,6	14,9	13,3	22,0	19,3	32,2	28,6
Tan delta a 0 °C	0,540	0,554	0,576	0,365	0,384	0,276	0,289
Módulo, Mpa à 100% de deformação	3,60	3,50	3,62	2,49	2,37	2,61	2,47
Resiliência , % à 70 °C	42,5	44,4	37,0	44,9	40,9	47,7	43,9

A medida da resiliência à temperatura ambiente, e da tan delta à 0°C, são indicadores convencionais para a propriedade da resistência à derrapagem em superfícies molhadas. Há uma melhora no desempenho desta propriedade sempre que os valores para a resiliência à temperatura ambiente diminuem e os valores para a tan delta à 0°C aumentam.

Os resultados apresentados na Tabela 10 apontam para uma melhora nesta propriedade, para os compostos vulcanizados C₁ e C₂, quando comparados com o composto referência A₁, uma vez que tanto C₁ e C₂ apresentaram uma diminuição nas suas resiliências à temperatura ambiente, e uma aumento nos valores da tan delta à 0°C.

A combinação de medidas como a resiliência à 70°C e do módulo a 100% de deformação é utilizada para uma avaliação da dirigibilidade de um pneu. A diminuição dos valores da resiliência à 70°C indica uma melhora na dirigibilidade do mesmo, assim como um aumento nos valores do módulo a 100% de deformação.

Na comparação entre os resultados dos compostos vulcanizados C₁ e C₂ em relação ao composto de referência A₁, observa-se que tanto os valores da resiliência à 70°C, como do módulo a 100% de deformação, apresentaram apenas variações discretas, indicando que a dirigibilidade manteve-se inalterada.

Os elastômeros desta invenção, os quais possuem cadeias poliméricas principais com distribuição aleatória dos seus meros constituintes e microestrutura controlada, contendo um bloco final de poliestireno, seguido de uma sequência contínua do grupo funcional siloxano ($[-Si(CH_3)_2-O-]$) e uma terminação silanol ($-Si(CH_3)_2-OH$), possibilitam a obtenção de compostos vulcanizados elastoméricos que possuem a vantagem de reunir propriedades como um bom desempenho na resistência à derrapagem em superfícies molhadas, sem prejuízo na dirigibilidade, propriedades desejadas em pneus de alto desempenho.

A presente invenção foi descrita em termos de sua modalidade preferida em que foram exemplos proporcionados de maneira apenas ilustrativa e que de forma alguma tais exemplos compreenderam uma limitação ao escopo presentemente descrito. Da mesma forma certas modificações e/ou alterações se tornarão aparentes para um técnico no

assunto a partir do presente relatório descritivo,
entretanto, tais modificações e/ou alterações estão
incluídas no escopo da presente invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Copolímero de 1,3-butadieno-estireno contendo em sua cadeia principal um segmento aleatório, seguido de um bloco com estrutura diferente da cadeia principal funcionalizada, homopolimérico ou copolimérico, **caracterizado** por compreender a seguinte estrutura:



em que

A representa as cadeias principais de um polímero, formado pela copolimerização entre um ou mais dienos conjugados com um ou mais monômeros com estrutura vinil aromática, as quais possuem distribuição aleatória dos seus constituintes meros, estrutura linear ou ramificada, e um teor controlado de unidades 1,2-vinílicas, baseado no dieno conjugado incorporado, em que um ou mais dienos conjugados compreende 1,3-butadieno e um ou mais ditos monômeros contendo estrutura vinil aromática compreende estireno;

B representa um bloco com estrutura diferente da cadeia principal, homopolimérico ou copolimérico, compreendendo copolimerização de dois ou mais dienos conjugados, ou copolimerização de dois ou mais monômeros com estrutura vinil aromática, ou copolimerização de um ou mais dienos conjugados com um ou mais monômeros com estrutura vinil aromática, incluindo as diferentes microestruturas possíveis para os dienos empregados, desde que a estrutura final deste bloco seja diferente da cadeia principal; e

F é um grupo funcional terminal de cadeias poliméricas do tipo -OH, -COOH, -COX, em que X é um halogênio, -SH, -CSSH, -NCO, amina, silil, silanol ou siloxano, além de grupos polissiloxanos e siloxanos ou grupos polissiloxanos contendo grupos amina, sendo preferivelmente:

- grupos amina: $-N(R_1)_2$, $-NR_1R_2$, $-NHR_1$, $-NH_2$, em que R_1 e R_2 são iguais ou diferentes, podendo ser grupos alquil, linear ou ramificado, cicloalquil, aril, alquilaril, aralquil ou vinil, em cada caso possuindo de 1 a 20 átomos de carbono;

- grupos silil, silanol e siloxano: $-SiH_2(OH)$, $-Si(R_1)_2(OH)$, $-SiH(OH)_2$, $-SiR_1(OH)_2$, $-Si(OH)_3$, $-Si(OR_1)_3$, $-(SiR_1R_2O)_x-R_3$, $-Si(R_3)_{3-m}(X)_m$, em que X é um halogênio, x é o número de unidades repetitivas entre 1 e 500, m é o número de grupos ligantes, podendo variar de 0 a 3, R_1 e R_2 são iguais ou diferentes, podendo ser grupos alcóxi ou alquil, lineares ou ramificados, cicloalquil, aril, alquilaril, aralquil ou vinil, em cada caso possuindo de 1 a 20 átomos de carbono, e R_3 é H ou alquil, ramificado ou linear, em cada caso possuindo de 1 a 20 átomos de carbono, ou um grupo arila mononuclear;

- grupos siloxano que contenham grupos amina, representados pela fórmula $-A^1-Si(A^2-N((H)_k(R_1)_{2-k}))_y(OR_1)_z(R_3)_{3-(y+z)}$, em que: k pode variar de 0 a 2, y pode variar de 1 a 3, e z pode variar de 0 a 2, $0 \leq y+z \leq 3$, em que, R_1 e R_2 são iguais ou diferentes, podendo ser grupos alquil, lineares ou ramificados, cicloalquil, aril, alquilaril, aralquil ou vinil, em cada caso possuindo de 1 a 20 átomos de carbono, grupos arila mononucleares, R_3 é H ou alquil, ramificado ou linear, em cada caso possuindo de 1 a 20 átomos de carbono, ou um grupo arila mononuclear, e A^1 e A^2 são cadeias de até

12 átomos de carbono, ramificadas ou lineares, preferencialmente alquil, alil ou vinil,

em que o elastômero apresenta composição em porcentagem p/p na sua cadeia principal que pode variar, respectivamente, de 5% a 50% para o monômero vinil aromático e de 50% a 95% para o dieno conjugado.

2. Copolímero, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por compreender um ou mais dienos conjugados com um ou mais monômeros com estrutura vinil aromática em que os dienos conjugados são selecionados a partir de 1,3-butadieno, 2-alquil-1,3-butadieno, 2,3-dialquil-1,3-butadieno, 2-alquil-3-alquil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 2,4-hexadieno e os monômeros vinil aromáticos são selecionados a partir de estireno, alfa-metil-estireno, orto, meta e para divinilbenzeno, orto, meta e para-metilestireno, para-t-butil-estireno, vinil-tolueno, metoxiestireno, vinilmesitileno, entre outros.

3. Copolímero, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** por compreender pequenos blocos poliméricos com estrutura diferenciada, localizados no final das cadeias poliméricas cujo comprimento varia entre 5 a 250 meros.

4. Copolímero, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado** por grupos funcionais terminais das cadeias poliméricas selecionados a partir de $--[--Si(R_1R_2)-O-]_n--Si(R_1R_2)-OH$, em que R_1 e R_2 são idênticos ou diferentes, podendo ser grupos alcóxi ou alquil, lineares ou ramificados, cicloalquil, aril, alquilaril, aralquil ou vinil, em cada caso possuindo de 1 a 20 átomos de carbono, e n representa o número de unidades do grupo funcional siloxano antes de um grupo terminal silanol.

5. Copolímero, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado** por uma viscosidade Mooney (ML 1+4 @100°C) na

faixa de 30 a 90, e um peso molecular médio na faixa de 80.000 a 700.000, com uma polidispersão na faixa de 1,05 a 4,0, como determinada por Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC).

6. Copolímero, de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado** por temperaturas de transição vítrea (Tg) na faixa de -92 °C a 1 °C, preferencialmente entre -50 °C e 0 °C, como determinado por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

7. Copolímero, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pela seguinte estrutura:



em que

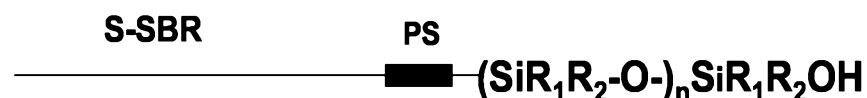
S-SBR representa uma cadeia de copolímero de 1,3-butadieno-estireno;

R_1 e $R_2 = \text{CH}_3$;

PBD = bloco de polibutadieno em que o número de meros varia de 5 a 250 unidades, preferencialmente entre 10 e 200 unidades, e ainda mais preferencialmente entre 20 e 180 unidades;

$n = n^\circ$ de unidades siloxano, que varia entre 1 a 500.

8. Copolímero, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pela seguinte estrutura:



em que

S-SBR representa uma cadeia de copolímero 1,3-butadieno-estireno;

R_1 e $R_2 = \text{CH}_3$;

PS = bloco de poliestireno no qual o número de meros varia de 5 a 250, preferencialmente entre 10 e 200 unidades, e ainda mais preferencialmente entre 20 e 180 unidades;

n = n° de unidades siloxano, que varia de 1 a 500.

9. Processo para preparação de copolímero conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 8, **caracterizado** por compreender as etapas de:

- uma primeira etapa de copolimerização aleatória correspondendo a um monômero de estrutura vinil aromática e um dieno conjugado com relação de faixas percentuais variando entre monômeros de 5% a 50% em peso, para o monômero vinil aromático, e na faixa de 50% a 95% em peso para o dieno conjugado;
- uma segunda etapa de adição de uma quantidade determinada dos monômeros em uma faixa de temperatura entre 55 °C e 90 °C, com a pressão do reator na faixa de 1,96 bar (2 Kgf/cm²) a 5,88 bar (6 Kgf/cm²);
- uma terceira etapa de adição do composto de funcionalização do copolímero em uma faixa de temperatura entre 60 °C a 80 °C, na mesma faixa de pressão empregada na etapa anterior; e
- uma etapa de estabilização que compreende a adição de antioxidantes trionilfenilfosfito e 3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocinnamato de octadecila.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado** pelo fato de que na etapa de copolimerização a relação percentual entre estes monômeros varia na faixa de 15% a 40% p/p para o monômero vinil aromático e de 60% a 85% p/p para o dieno conjugado.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado** pelo fato de que o solvente empregado na etapa de copolimerização pertence à classe dos alifáticos, sendo preferencialmente um dentre ciclohexano e n-hexano.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado** pelo fato de que na etapa de copolimerização a relação percentual em peso de monômeros/solvente corresponde a um teor de sólidos entre 8% e 30% p/p.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 12, **caracterizado** pelo fato de que a etapa de copolimerização emprega um iniciador organometálico de lítio que compreende pelo menos um dentre metil, etil, n-propil, isopropil, n-butil, sec-butil, t-butil, n-amil, sec-amil, n-hexil, sec-hexil, n-heptil, n-octil, n-nonil, n-dodecil, octadecil e isobutil-lítio.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizado** pelo fato de que a etapa de copolimerização ocorre a uma temperatura entre 35 °C e 120 °C.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado** pelo fato de que o tempo de reação da etapa de formação do bloco com estrutura diferente da cadeia principal varia entre 10 e 20 minutos.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 15, **caracterizado** pelo fato de que a etapa de funcionalização do elastômero ocorre a um tempo de reação que varia entre 15 a 20 minutos.